

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**  
**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E**  
**INGENIERÍA METALÚRGICA**



**PUESTA EN MARCHA Y APLICACIÓN A POLVOS**  
**CERÁMICOS DEL MÉTODO DE REFLECTANCIA**  
**DIFUSA EN ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO**

**PROYECTO FIN DE CARRERA**  
**INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL: MECÁNICA**

**AUTOR:**

**ROLANDO SILVA MARTÍNEZ**

**TUTOR: MIGUEL ÁNGEL MARTÍNEZ CASANOVA**

**DIRECTORA: JUANA ABENOJAR BUENDÍA**



26 de abril de 2012

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a mi tutor Miguel Ángel Martínez y a mi directora Juana Abenojar por darme la oportunidad de realizar este proyecto y aprender de ellos. Al Departamento de Química y Materiales de la Universidad Pontificia Comillas, especialmente a Juan Carlos del Real, Joaquín Tutor, Yolanda y Fernando, por haber puesto a mi disposición sus instalaciones y por lo bien que me han tratado a lo largo de estos meses.

A mis padres, Pilar y Rolando que siempre han estado para darme ánimo y porque sé que siempre puedo contar con ellos. A mis hermanos Rodrigo y Susana y a mis tíos Ricardo y Hazel, por todo el apoyo y confianza que me han dado.

A todos mis profesores desde el colegio hasta la universidad, por todo lo que he aprendido gracias a vosotros.

A todos mis compañeros y amigos de la universidad, sobre todo a José Antonio, Miguel y Paco porque sin vosotros, vuestros resúmenes, vuestros consejos y vuestra ayuda seguro que no lo hubiera conseguido.

A todos mis amigos de siempre, principalmente Esteban y Miguel Ángel y a todos los demás que siempre estáis ahí.

A mis compañeros de fútbol, que siempre han conseguido hacerme desconectar y reír sin importar el resultado.

Y el agradecimiento más emotivo es para Cristina, siempre a mi lado y dispuesta a ayudarme.

Gracias.



## ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| 1.- RESUMEN.....  | 5  |
| 2.- ABSTRACT .....  | 6  |
| 3.- OBJETIVO.....   | 7  |
| 4.- MEMORIA DESCRIPTIVA.....  | 8  |
| 4.1.- Introducción a la espectroscopia .....                              | 8  |
| 4.2.- Espectroscopia infrarroja.....                                      | 9  |
| 4.3.- Absorción molecular. Regiones del espectro infrarrojo.....          | 12 |
| 4.4.- Preparación de muestras para análisis infrarrojo.....               | 18 |
| 4.5.- Interpretación de espectros .....                                   | 19 |
| 4.6.- Métodos de análisis en espectroscopia infrarroja .....              | 23 |
| 4.7.- Tratamiento informático de datos (TID) en la espectrometría IR..... | 28 |
| 4.8.- Antecedentes .....  | 29 |
| 5.- PARTE EXPERIMENTAL .....  | 31 |
| 5.1.- Materiales .....  | 31 |
| 5.1.1.- Carburo de Boro ( $B_4C$ ) .....                                  | 31 |
| 5.1.2.- Carburo de Silicio ( $SiC$ ).....                                 | 32 |
| 5.1.3.- Corcho .....  | 33 |
| 5.2.- Equipos e instrumentos utilizados .....                             | 34 |
| 5.2.1.- Espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier .....    | 34 |
| 5.2.2.- Accesorio de reflectancia difusa.....                             | 35 |
| 5.2.3.- Accesorio de reflectancia atenuada .....                          | 36 |
| 5.2.4.- Portamuestras .....   | 37 |
| 5.2.5.- Piedra y mortero de Ágata.....                                    | 38 |
| 5.3.- Técnica experimental.....   | 39 |
| 5.4.- Calibración del accesorio de reflectancia difusa .....              | 48 |
| 6.- RESULTADOS .....  | 52 |



**26 de abril de 2012**

|   |    |
|---|----|
| 6.1.- Evolución de los espectros .....                                | 52 |
| 6.2.- Variaciones en los ensayos .....                                | 76 |
| 7.- CONCLUSIONES .....  | 82 |
| 8.- LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS .....                                   | 83 |
| 9.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                   | 84 |
| 10.- BIBLIOGRAFÍA.....  | 86 |
| 11.- ANEXOS .....   | 87 |
| 11.1.- Manual de uso rápido del accesorio de reflectancia difusa..... | 87 |



## 1.- RESUMEN

La Espectroscopia de Infrarrojos (IR) es un método muy usado en investigación e industria para realizar controles de calidad y mediciones dinámicas de forma sencilla y fiable.

Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden determinar cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular. Los espectrómetros modernos de investigación pueden tomar mediciones infrarrojas a lo largo de todo el rango de interés con una frecuencia de hasta 32 veces por segundo. Esto hace que la observación de reacciones químicas y procesos sea más rápida y precisa.

El término espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se origina en el hecho de que una transformada de Fourier (un algoritmo matemático) es necesario para convertir los datos en bruto en el espectro real.

La reflectancia difusa (DRS) está presente cuando el espectro es función de los fenómenos de adsorción y de los de dispersión que se producen al analizar muestras fuertemente dispersantes como polvos.

La DRS no es una técnica de superficie ya que las medidas también reflejan la composición de todo el conjunto. No obstante puede servir para estudiar la superficie si se deposita una fase sobre un sustrato que nos dé un espectro en la misma región. La técnica más apropiada para estudiar superficies es mediante FTIR-ATR.

El objetivo principal de este proyecto es la puesta a punto del accesorio de infrarrojo para el análisis FTIR-DRS y su aplicación a polvos cerámicos.

Para llevar a cabo este objetivo se estudiará los manuales proporcionados por la casa proveedora del equipo y se realizará un esquema de utilización del accesorio para el espectrómetro de infrarrojo. A su vez se buscará información sobre las últimas líneas de investigación y se buscará la optimización de los ensayos.

Para la puesta a punto se utilizarán polvos cerámicos ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ... de diferentes granulometrías), evaluando los espectros obtenidos.

Se hará una comparativa de nuestros resultados con los espectros obtenidos mediante otras técnicas de espectroscopia infrarroja con el fin de comprobar la validez de nuestros ensayos y las desviaciones de los mismos.

Finalmente, con los resultados experimentales obtenidos se podrán extraer unas conclusiones, que aplicadas en este campo abren un amplio abanico de posibilidades y aplicaciones a diversos procesos industriales.



## 2.- ABSTRACT

Infrared spectroscopy is a method widely used in research and industry for quality control and dynamic measurements easily and reliably.

By measuring at a specific frequency over time, can determinate changes in the character or quantity of a particular link. Modern research spectrometers can take infrared measurements across the entire range of interest at a rate of up 32 times per second. This makes the observation of chemical reactions and processes more quickly and accurately.

The term spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR) originates in the fact that a Fourier transform (a mathematical algorithm) is needed to convert raw data into real spectrum.

The diffuse reflectance (DRS) is present when the spectrum is based on adsorption phenomena and scattering that occur when analyzing samples such as powders strongly dispersing.

DRS is a technique that measures surface and also reflect the composition os the whole. However, it can be used to study the surface if a phase is deposited on a substrate to give us a spectrum in the same region. The technique is suitable for studying surfaces by FTIR-ATR.

The main objective of this project is the development of infrared point of attachment to the FTIR-DRS analysis and its application to ceramic powders.

To accomplish this objective study the manuals provided by the provider of equipment and will be an accessory use scheme for the infrared spectrometer, At the same time will seek information on the last lines of investigation and search optimization trials.

For the set up was used ceramic powders (SiC, B<sub>4</sub>C... of different grain sizes), evaluating the spectra obtained.

There will be a comparison of our results with spectra obtained by other means of infrared spectroscopy to verify the validity of our assays and deviations from them.

Finally, experimental results may draw conclusions that applied to open a wide field of possibilities and applications to various industrial processes.



### 3.- OBJETIVO

El objetivo principal de este proyecto es el estudio de la espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier mediante la puesta en marcha del accesorio de reflectancia difusa para el análisis FTIR-DRS y su aplicación a polvos cerámicos.

Otro de los objetivos, por su gran utilidad para el proyecto que nos ocupa será la exhaustiva documentación sobre las distintas técnicas de análisis instrumental y las actuales líneas de investigación que hacen uso de espectroscopia infrarroja y más concretamente de los campos en los que se utilizan los ensayos con reflectancia difusa.

Para llevarlos a cabo, se realizarán distintos ensayos con muestras de polvos cerámicos. Para obtener unos espectros válidos será imprescindible una correcta calibración del espectrómetro y del accesorio de reflectancia difusa, debido a la sensibilidad del instrumento. Por ello antes de empezar a realizar los ensayos, será necesario la familiarización con los equipos. Con este fin se redactará un manual de uso rápido. Los ensayos se realizarán primero usando los parámetros teóricos que optimizan el ensayo. Después se irá modificando distintos parámetros para buscar el mejor resultado. Una vez que se haya finalizado los ensayos y obtenidos los espectros, se realizará una comparación con los obtenidos con otras técnicas de espectroscopia infrarroja y de esta forma se podrán validar los ensayos y analizar sus desviaciones.

La meta que persigue este proyecto es la implantación de este método experimental como técnica para análisis de muestras dentro del laboratorio de materiales de la universidad. Una vez garantizado el correcto funcionamiento y redactado un manual que facilite su uso, se optimicen los resultados y se indiquen sus correctas aplicaciones, podrá ser usado para futuros análisis de muestras con fines experimentales, didácticos,...



## 4.- MEMORIA DESCRIPTIVA

### 4.1.- Introducción a la espectroscopia

Durante los años 1665 y 1666 Isaac Newton comenzó a experimentar con la luz para tratar de determinar su naturaleza. Observó que al hacer pasar la luz a través de un prisma, esta se descomponía en los colores del espectro, y al volver a hacer pasar la luz por otro prisma la luz se podía recomponer dando lugar de nuevo a luz blanca. Esto llevó a Newton a concebir la luz solar como un compuesto de luz de diferentes colores. Este fue un importante paso hacia lo que más tarde se conocería como espectroscopía.

En 1802 William Wollaston, un científico inglés construyó un instrumento con el cual esperaba separar los colores del espectro. Para ello hizo pasar la luz solar a través de una rendija. Tras ella colocó una lente que convertía la luz en un haz de rayos paralelos que atravesaban un prisma y se dispersaban. Tras este montaje colocó un pequeño telescopio con el cual examinar la luz emergente. Este fue el primer espectroscopio. Utilizando este instrumento Wollaston observó unas líneas oscuras en el espectro solar que interpretó como los límites de los distintos colores concluyendo aquí su investigación. Poco después Joseph Fraunhofer construyó en Alemania un espectrógrafo de precisión con el que estudió estas líneas con detalle, dibujando y clasificando 574 de ellas aunque no llegó a saber a qué se debían.

Durante los años que siguieron, los astrónomos, los físicos y los químicos estuvieron tratando de dar una explicación a estas líneas, pero no fue hasta 1860 que dos científicos alemanes, Gustav Kirchhoff y Robert Bunsen resolvieron el problema. Encontraron que el espectro continuo era la radiación que emitía un gas denso o un cuerpo sólido denso cuando es calentado. Además cada elemento tenía su propio espectro de líneas brillantes, que aparecían como oscuras si el gas se ponía delante de un emisor de continuo más caliente. De este modo sería posible averiguar la composición de la atmósfera solar con tan sólo comparar las líneas observadas en el espectro del sol con las que se obtenían en el laboratorio. Este fue el verdadero nacimiento de la espectroscopía.

A partir de este momento se empieza a utilizar la espectroscopía como método de análisis de la luz para conocer la naturaleza de los astros, convirtiéndose en la herramienta astronómica más importante del último siglo.

Esta importancia radica en el hecho de que la astrofísica se encuentra muy limitada por la inaccesibilidad de los fenómenos que estudia. Hasta el momento, la única fuente de información que se es capaz de analizar de los



26 de abril de 2012

objetos situados fuera de nuestro sistema solar es la radiación electromagnética. Así pues, un estudio detallado de esta radiación es fundamental para conocer los fenómenos que están interviniendo en su generación. A lo largo del siglo XX se ha desarrollado la espectroscopia impulsada por la física cuántica hasta el punto de que el análisis espectral de una fuente de luz permite conocer parámetros como la composición, temperatura o velocidad radial. Gracias a los modelos que se han realizado analizando los espectros de gran número de objetos se puede llegar mucho más allá al estudiar un espectro. En el caso de las estrellas es posible deducir su gravedad superficial, viento estelar, envolturas circunestelares, rotación estelar, actividad estelar, edad de la estrella, etc. Al estudiar una galaxia, el estudio espectroscópico permite conocer la proporción de estrellas de cada tipo que la componen, la existencia de formación estelar, la edad de los brotes de formación estelar, la distancia a la que se encuentra, la cantidad de gas que contiene, etc.

Se han diseñado un gran número de instrumentos diferentes para analizar la luz. Dependiendo de la longitud de onda, se puede dividir el espectro de la luz en diferentes zonas. En este proyecto se realizará una pequeña descripción de los tipos fundamentales de espectroscopia infrarroja. [1]

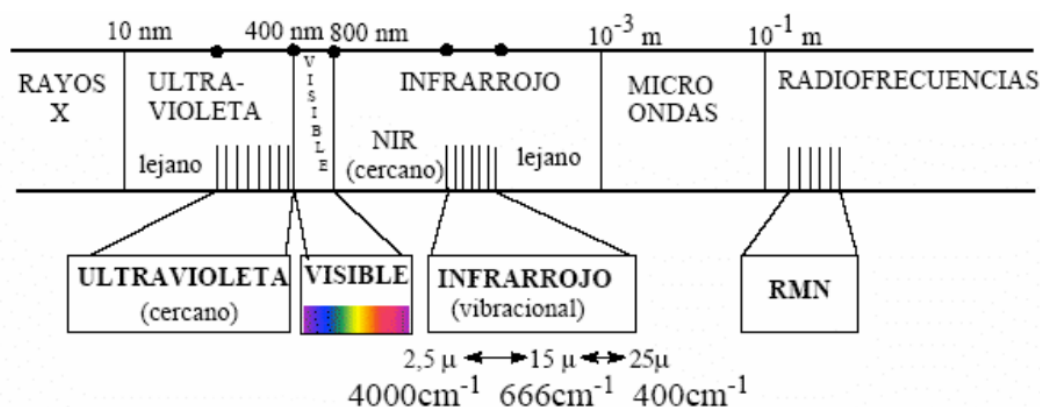


Figura 1: Espectro infrarrojo de la luz.

## 4.2.- Espectroscopia infrarroja

Espectroscopia infrarroja es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción.



26 de abril de 2012

La espectroscopia infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing, quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo ( $CH_3$ ) exhiben una banda de absorción de  $3.45 \mu m$  y llegó a la conclusión de que la absorción de 'ondas caloríficas' se debe a movimientos intramoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción. También encontró que el efecto no es 'aditivo'; es decir, que no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir del conocimiento de los espectros de los átomos constituyentes. [2]

Los primeros equipos comerciales aparecieron a mediados del siglo XX, habiéndose impulsado su desarrollo durante la Segunda Guerra Mundial, cuando se utilizó para la síntesis de caucho sintético (empleado en el control de la concentración y pureza del butadieno empleado en la síntesis del polímero). [3].

En la última década del siglo XX aparecieron en el mercado los espectrómetros de transformada de Fourier, ampliando las posibilidades de esta técnica.

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.



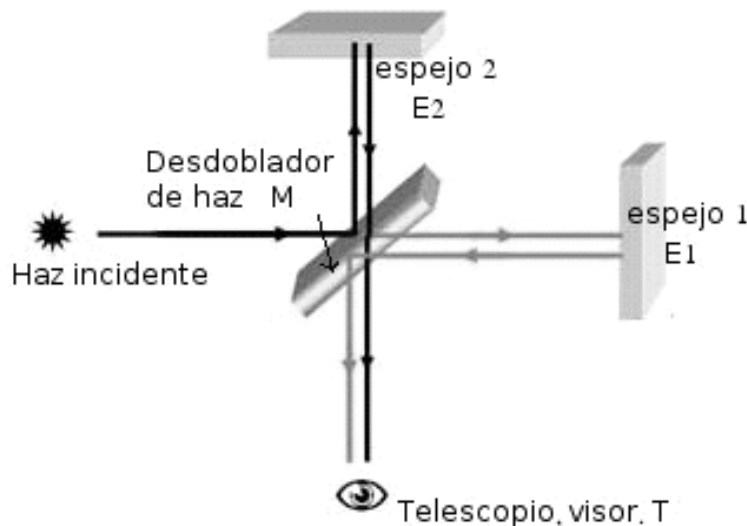
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos. [4]

Antiguamente se usaban los espectrómetros dispersivos o de barrido, estos trabajan generalmente según el principio de doble haz: un separador de haz (chopper) divide la radiación continua de la fuente de luz de igual intensidad. Unos de estos haces se dirige a través de la muestra, el otro sirve de radiación de diferencia y atraviesa generalmente el aire, aunque en disoluciones también puede atravesar una cubeta con disolvente puro. Después de la comparación óptica en el fotómetro se reunifican los haces de luz. El monocromador (un prisma o una red de difracción) descompone espectralmente la radiación resultante. De esta forma se consigue registrar el espectro con el detector en función de la longitud de onda (barrido) con lo cual se registra en cada unidad de tiempo una única longitud de onda. Después de una amplificación se registran las señales en un gráfico, lo que constituye el espectro (abscisa: número de longitud de onda, ascendente de derecha a izquierda, ordenada: % transmisión = transmitancia). El registro de un espectro tarda alrededor de 10 minutos.

En los últimos 30 años los espectrómetros de infrarrojo dispersivos tradicionales han sido sustituidos por equipos por transformada de Fourier (FTIR), que mediante la incorporación del llamado interferómetro Michelson (Figura 2) proporcionan mayor energía y medida simultánea en todo el rango espectral. En este equipo, la radiación incide sobre un separador, que divide el haz en dos partes iguales. Ambos haces interfieren de nuevo en el separador al regresar tras ser reflejados sobre dos espejos, uno frente a la trayectoria del haz original y otro perpendicular a la misma. Es en esta última en la que se sitúa la muestra, seguida del detector de infrarrojos. La transformada de Fourier, suma de senos y cosenos de las diversas frecuencias ópticas de la radiación, supone un método matemático que permite la obtención del espectro

26 de abril de 2012

convencional a partir del interferograma. Cada punto del interferograma contiene datos de todas las frecuencias que contiene el espectro. El método FTIR permite mejorar la resolución de espectros y obtener mayor sensibilidad, ya que al detector llega mayor energía de luz radiante.



**Figura 2:** Esquema del interferómetro de Michelson.

Así, mediante esta técnica es posible identificar y caracterizar multitud de materiales, como son pinturas, barnices, adhesivos, papeles, telas, polímeros, cerámicas, etc. [4]

#### 4.3.- Absorción molecular. Regiones del espectro infrarrojo

La espectroscopia infrarroja es la ciencia que trata del estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dicha interacción se puede clasificar en:

- ✓ *Choques elásticos:* colisiones en las que las partículas no sufren deformaciones permanentes durante el impacto (rayos X, difracción de electrones, difracción de neutrones).
- ✓ *Choques inelásticos:* aquellos en los que no se conserva la energía cinética de las partículas (espectroscopia Raman).
- ✓ *Absorción o emisión de fotones.*

Mediante análisis por espectroscopia infrarroja es posible evaluar la absorción o emisión de la radiación a unas longitudes de onda dadas,

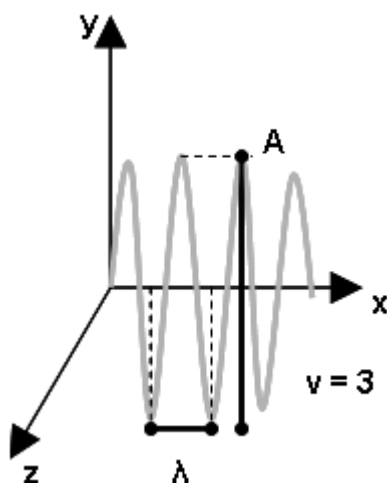
26 de abril de 2012

permitiéndose la identificación de compuestos o grupos funcionales presentes en una muestra.

En primer lugar se repasarán conceptos básicos sobre ondas, ya que la radiación electromagnética puede considerarse como tal. En la Figura 3 se muestran las componentes principales de una onda, como son la amplitud,  $A$  (altura máxima de la onda, que corresponderá a su intensidad), longitud de onda,  $\lambda$  (distancia entre dos puntos singulares) y frecuencia,  $\nu$  (número de oscilaciones por unidad de tiempo). Según la ley de Planck

$$\Delta E = h.\nu = h.\frac{1}{\lambda}$$

se tiene que la energía de la radiación es directamente proporcional a la frecuencia de la onda, e inversamente proporcional a la longitud de onda, siendo  $h$  la constante de Planck, de valor  $h = 6,626.10^{-34}$  J.s.



**Figura 3:** Gráfico de ondas electromagnéticas, mostrando sus componentes.

Otro parámetro útil para la caracterización de la radiación electromagnética es el número de ondas,  $\bar{\nu}$ , el cual es igual a la inversa de la longitud de onda, por lo que sus unidades serán de  $\text{cm}^{-1}$ . Su uso resulta ventajoso frente a la longitud de onda, pues se mantiene constante independientemente del medio que atraviese la radiación, y sus unidades son directamente proporcionales a la energía.

26 de abril de 2012

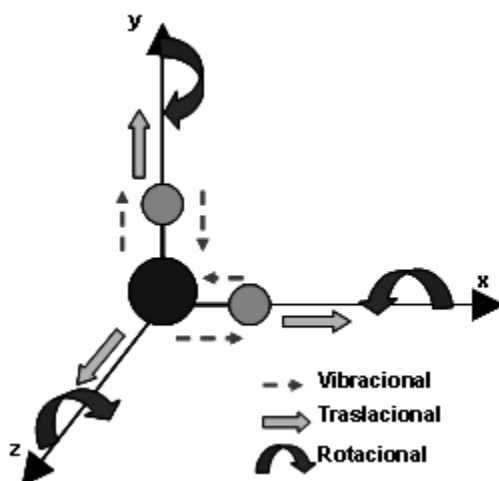
Según los postulados de Bohr, los electrones de un átomo dado ocupan niveles de energía específicos, definidos por el radio de su órbita alrededor del núcleo (niveles discretos de energía). De esta manera, el movimiento de electrones entre distintos niveles de energía exige la absorción o emisión de una cantidad de energía igual a la diferencia entre niveles (ecuación de Planck).

Sólo las longitudes de onda o energías de fotones que correspondan con los niveles de energía generarán este fenómeno, con lo que la interacción de un átomo con una radiación electromagnética generará un patrón o espectro de líneas característico.

Posteriores investigaciones pusieron de manifiesto que estas longitudes de onda características correspondían a movimientos moleculares, que podían ser:

- 1) Traslacionales: toda la molécula se mueve hacia una nueva posición.
- 2) Rotacionales: la molécula gira alrededor de su centro de masas.
- 3) Vibracionales cambio de posición de átomos individuales.

Los modos de vibración de una molécula son los modos específicos en los que pueden moverse sus átomos, en función de sus enlaces. Así, ubicando la molécula en unos ejes cartesianos (x, y, z), para N número de átomos se tendrán  $3N$  grados de vibración, que corresponderán a las traslaciones, rotaciones y vibraciones posibles en la molécula (Figura 4).



**Figura 4:** Algunos de los posible modos de vibración para una molécula triatómica no lineal ( $3N = 9$  grados de libertad).



Teniendo en cuenta la forma de las moléculas (lineales o no lineales), se tendrá el valor de los grados de libertad (Tabla 1).

**Tabla 1:** Grados de libertad para una molécula con  $N$  átomos.

| Tipo de movimiento | Grados de libertad  |
|--------------------|---------------------|
| Traslación         | 3                   |
| Rotación           | Lineal: 2           |
|                    | No lineal: 3        |
| Vibración          | Lineal: $3N - 6$    |
|                    | No lineal: $3N - 5$ |

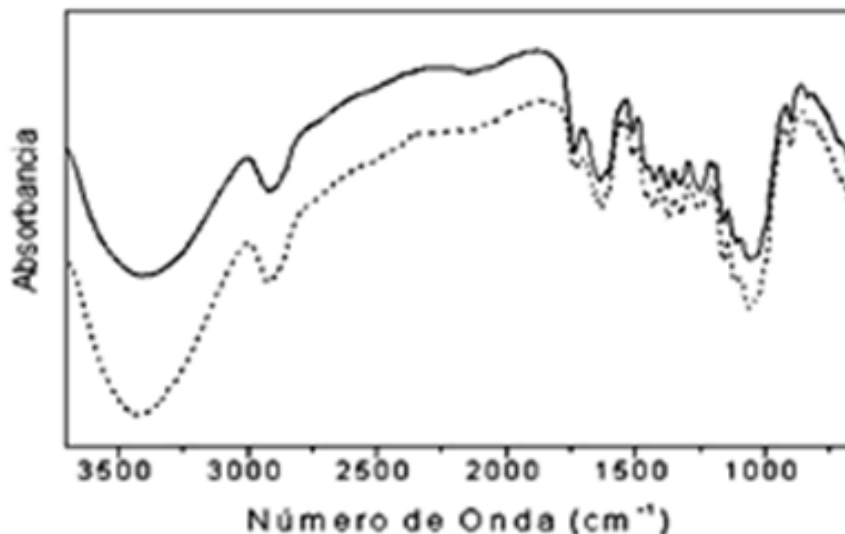
Los grados de libertad dan el número máximo de posibles vibraciones, pero no todas van a tener lugar, lo cual se rige por unas reglas de selección basadas en la simetría de la molécula.

- Primera regla de selección: la vibración debe cambiar el momento bipolar de la molécula.
- Existencia de niveles degenerados (aquellos modos de vibración que tienen lugar a iguales frecuencias).
- Absorciones débiles o solapadas.
- Modos vibracionales que se dan fuera del rango de detección del equipo.

La posición de las bandas de absorción de un espectro infrarrojo dependerá, tanto de la masa de los átomos que la generan, como del ángulo de enlace y fortaleza del mismo. De este modo, la espectroscopia infrarroja supone una potente herramienta para la determinación de la composición de

una muestra, ya que cada grupo funcional presente en la misma generará una banda de absorción característica.

Cuando se registra un espectro infrarrojo, se obtiene un gráfico (Figura 5) que representa una respuesta (transmitancia, T, o absorbancia, A), que es la cantidad de energía atravesada por el cuerpo por unidad de tiempo, en función del número de ondas.



**Figura 5:** Patrón de espectro infrarrojo.

En la ecuación :

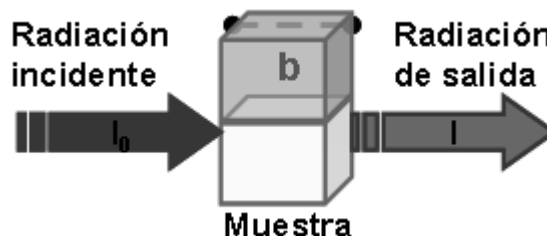
$$A = \log \frac{1}{T} = \log \left( \frac{1}{I/I_0} \right) = \log \frac{I_0}{I}$$

los parámetros  $I$  e  $I_0$  representan la intensidad del haz que proviene de la muestra y de la radiación incidente, respectivamente. Será sencillo relacionar la cantidad de radiación absorbida con las propiedades del material a estudiar, por medio de la ley de Lambert-Beer, como se representa en la Figura 6



26 de abril de 2012

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\varepsilon \cdot b \cdot c$$



**Figura 6:** Ley de Lambert-Beer, relacionando la radiación que atraviesa una cubeta con muestra y las propiedades de la misma.

Donde es  $b$  la longitud de la cubeta o paso óptico.  $\varepsilon$  coeficiente de extinción o absortividad molar. (Da una medida de la cantidad de luz absorbida por unidad de concentración y longitud del paso óptico, por lo que sus unidades son  $\text{litro} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ ); y  $c$  la concentración de la muestra estudiada.

La ley tiende a perder validez a medida que aumenta la concentración y dispersión de la luz por parte del material. A fin de comprender la información proporcionada por cada una de las regiones del infrarrojo, se muestran en la Figura 7 las regiones del espectro completo de radiación electromagnética, en función de la frecuencia de las ondas de radiación. La región cercana del infrarrojo puede ser medida con instrumentos de ultravioleta-visible (UV-vis-NIR). En esta zona es muy común que se dé el solapamiento de bandas, por lo que no es posible su asignación. La mayoría de las aplicaciones analíticas de la espectroscopia infrarroja se encontrarán en la zona media, con longitudes de onda de  $2.5\text{-}20 \mu\text{m}$  y números de ondas de  $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ .

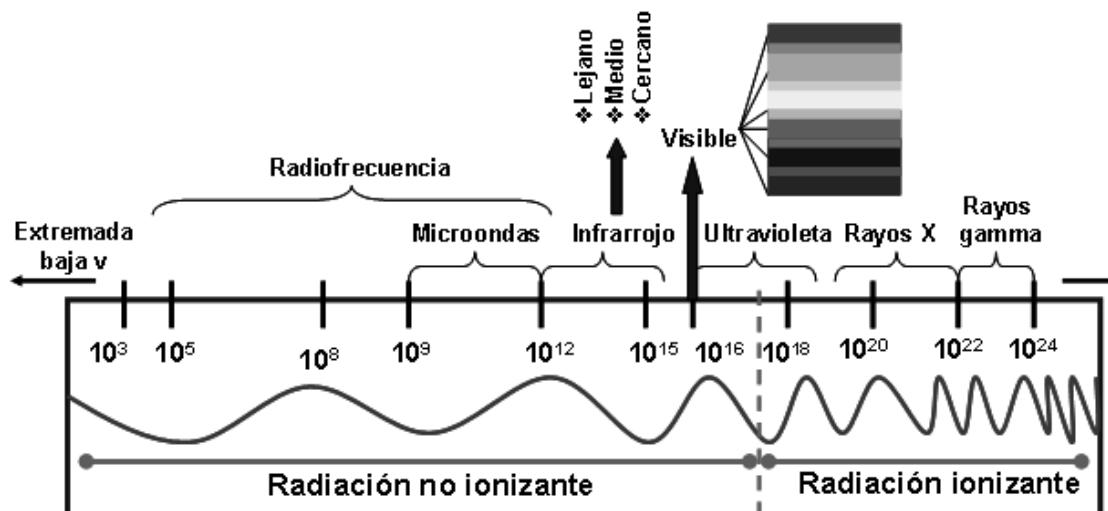


Figura 7: Zonas del espectro electromagnético.

El infrarrojo medio puede dividirse a su vez en dos sub-zonas:

- (a) Zona de frecuencias de grupos funcionales:  $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción se asignan a grupos individuales, con lo que se puede caracterizar una molécula.
- (b) Zona de huella dactilar:  $1300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . Resultado de vibraciones de enlaces sencillos y de esqueleto. Dan un patrón característico y reproducible.

Por último se encuentra la región del infrarrojo lejano ( $500\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ ), donde pueden aparecer, por ejemplo, vibraciones de redes cristalinas, muy sensibles a cambios conformacionales.

#### 4.4.- Preparación de muestras para análisis infrarrojo

Variará en función del estado físico de las mismas.

##### (a) Muestras gaseosas

Exigen una escasa preparación, pero, al presentar bajas absorbancias, se hace necesario el uso de celdas de elevada longitud de onda.

##### (b) Muestras líquidas



26 de abril de 2012

Si son puros, se sitúan unos miligramos de muestra entre ventanas sin espaciadores, con la precaución, o bien de secar la muestra para eliminar la humedad residual, o bien usando ventanas de material no higroscópico (AgCl en lugar de NaCl ó KBr).

Si el estudio se realiza sobre soluciones, se utiliza una segunda cubeta con un disolvente como patrón. De este modo, se podrá restar la banda del disolvente en el espectro a analizar.

#### (c) Muestras sólidas

Se pueden preparar en forma de *suspensiones* (por molienda en mortero de mármol o ágata junto con un agente aglomerante. La suspensión se sitúa como una capa fina entre dos ventanas salinas) o de *pastillas prensadas* (basadas en la capacidad del bromuro potásico y otros haluros alcalinos para formar discos transparentes al secar y prensar el material en polvo).

También es posible trabajar con muestras de sólido compacto pulidas empleando los dispositivos adecuados

### 4.5.- Interpretación de espectros

Como ya se ha comentado anteriormente, los espectros obtenidos mediante espectroscopia infrarroja corresponden a una señal en transmitancia o absorbancia, frente a una frecuencia, expresada en número de ondas. La posición y forma de las bandas obtenidas determinará los grupos funcionales existentes en la muestra. A continuación se describirán los tres parámetros principales que caracterizan una banda de absorción: frecuencia, forma e intensidad del pico.

#### 1) *Frecuencia*

La asignación en la zona de grupos funcionales ( $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) resulta sencilla, al contrario que en la zona de huella dactilar, donde diversos grupos pueden absorber a iguales frecuencias. En este caso se atribuirán bandas por comparación con un espectro patrón.

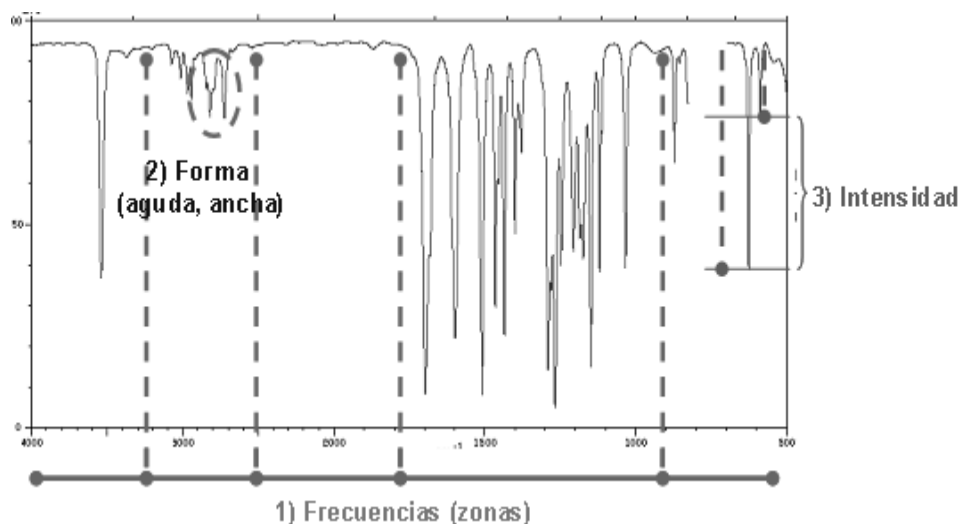
#### 2) *Forma*

Las bandas teóricas han de ser simétricas y agudas. Desviaciones en la simetría de las bandas (hombros o colas) harán referencia a la existencia del mismo grupo en diferentes medios, o a la existencia de una mezcla o una muestra que ha sufrido reacciones posteriores. Asimismo, picos anchos serán

característicos de interacciones inter o intramoleculares, así como a solapamientos.

### 3) Intensidad

Dará información acerca de la cantidad y tipo de grupos específicos presentes en la molécula.



**Figura 8:** Factores que determinan la interpretación de los picos en IR.

Las variaciones en los espectros pueden deberse a diferencias en la composición de la muestra, en su preparación, en el formato del gráfico (Figura 8) o en parámetros instrumentales. Los factores anteriormente mencionados no modifican los modos de vibración de la molécula, pero sí pueden generar cambios superficiales en el patrón, que influirán en su interpretación posterior. En la Tabla 2 se resumen algunas de las bandas correspondientes a los principales grupos funcionales.

**Tabla 2:** Asignación de las principales bandas características en IR.

| Grupo          | Nºonda (cm⁻¹) | Tipo                      |
|----------------|---------------|---------------------------|
| O-H, Hidroxilo | 3400          | Banda ancha               |
| N-H, Amino     | 3350          | Más estrecha que la de OH |



26 de abril de 2012

|                                  |               |                      |
|----------------------------------|---------------|----------------------|
| -C-H-                            | 2925          | -CH <sub>2</sub> -,  |
|                                  | 2850-730      | -CH <sub>2</sub> -,  |
|                                  | 1465          | -CH <sub>2</sub> -   |
|                                  | 2962-2872     | -CH <sub>3</sub>     |
|                                  | 1450-1380     | -CH <sub>3</sub>     |
|                                  | 2120          | -C≡C-                |
|                                  | 1640          | -C=C-                |
|                                  | 1600-1500     | Aromáticos saturados |
| -C≡N, Nitrilo                    | 2265          | -N=C=O (isocianato)  |
|                                  | 2240          | -C≡N                 |
|                                  | 2160          | -S-C≡N (tiocianato)  |
| -C=O, Carbonilo                  | 1850-1650     |                      |
| -CONH-, Amida                    | 3350          | -NH-                 |
|                                  | 1650          | -CONH <sub>2</sub> - |
|                                  | 1550          | -CONHR-              |
|                                  | 1450          | -CONR <sub>2</sub> - |
| -CO <sub>2</sub> -, Sales ácidas | 1650-1540     | Vibración asimétrica |
| -CO <sub>3</sub> -, Carbonato    | 1450, 900-700 | Banda estrecha       |
| -C-O-                            | 1200-1000     | Vibración            |

26 de abril de 2012

Al contrario que en el caso de compuestos naturales, cuyos espectros corresponden con mezclas complejas, los polímeros sintéticos tienden a ser sustancias puras con estructuras moleculares específicas que generan picos de absorción estrechos y bien definidos. Sin embargo, la presencia de aditivos puede complicar la determinación del polímero base.

Normalmente estos compuestos están formados por largas cadenas con varios grupos funcionales. En la Figura 9 se muestra un esquema bastante útil para la caracterización de polímeros sintéticos, que a continuación será explicado.

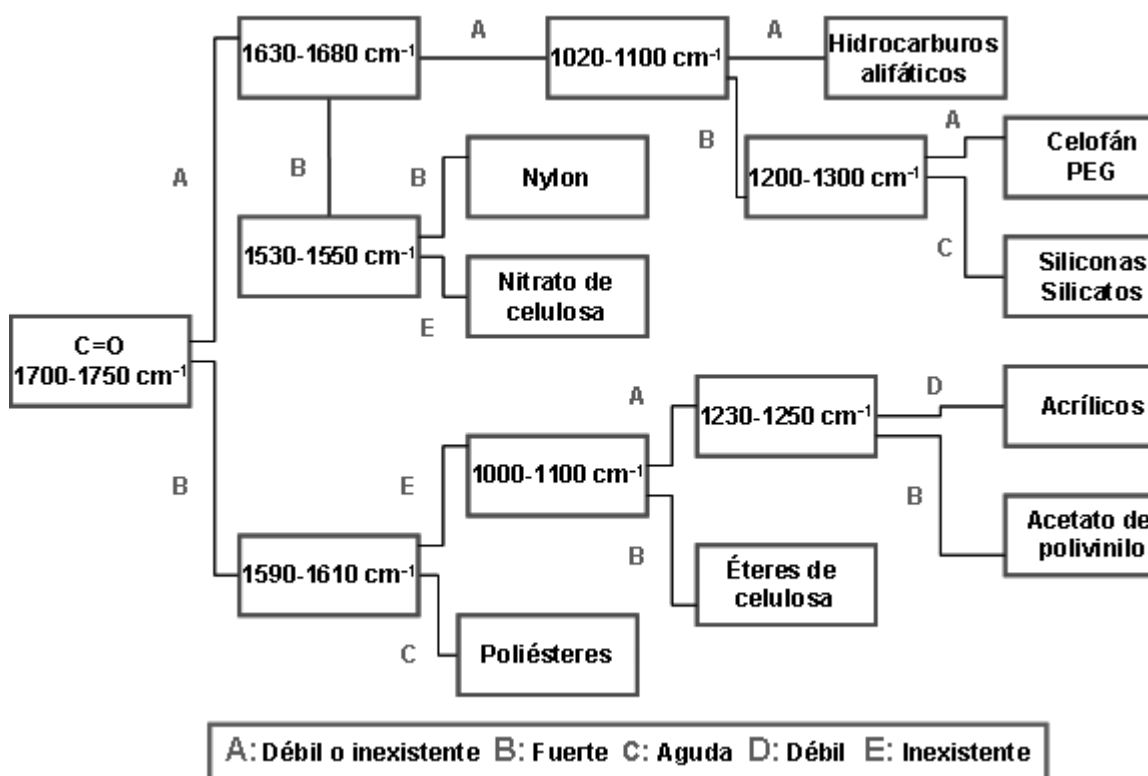


Figura 9: Esquema de la caracterización de polímeros por IR.

- i) Región 4000 – 2600 cm<sup>-1</sup>: la presencia de una banda ancha indicará la existencia de alcoholes, ácidos, aminas o amidas (OH, NH), presentes en poliamidas, resinas fenólicas, poliuretanos, glicoles, alcoholes polivinílicos, ésteres de celulosa o resinas epoxi.
- ii) Región 3200 – 2800 cm<sup>-1</sup>: es la zona correspondiente a las vibraciones C-H. Los grupos aromáticos o vinílicos aparecen a 3100 ó 3000 cm<sup>-1</sup> (poliestireno, resinas fenólicas, poliuretanos, epoxi, plastificantes tipo ftalato). Un pico agudo a 2980 cm<sup>-1</sup> indicará la



26 de abril de 2012

presencia de silicona o aceites. Los polímeros compuestos por largas cadenas hidrocarbonadas, como polietilenos, polipropilenos o gomas naturales, darán bandas características de absorción de metileno (pico agudo a 2925 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ ). Si estas bandas aparecen con la intensidad muy débil (o incluso no aparecer), se tratarán de polímeros fluorocarbonados, poliimidas, polivinilacetatos o epoxis.

- iii) Región 2800 – 1800  $\text{cm}^{-1}$  (ventana): asociada a dobles o triples enlaces adyacentes, como los presentes en los grupos isocianatos o nitrilos (2100  $\text{cm}^{-1}$ ), típicos de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno).
- iv) Región 1800 – 1500  $\text{cm}^{-1}$ : en esta región aparece uno de los picos más característicos, como es el carbonilo (1850 – 1650  $\text{cm}^{-1}$ ). Aparecerá en poliésteres, acrílicos, polivinilacetatos, cloruros de polivinilo, poliuretanos, ésteres de celulosa o poliamidas (en este caso, desplazado hacia la zona de menores frecuencias). Por el contrario, existen otros polímeros donde este pico se presentará con una baja intensidad o incluso no se verá (poliolefinas, poliestirenos, fluorocarbonos, resinas fenólicas, siliconas, etc). Resulta curioso el caso de las resinas epoxi formadas por la reacción de la epiclorhidrina y el bisfenol A, donde aparecen dos picos, uno intenso a 1510  $\text{cm}^{-1}$  y otro más débil pero agudo a 1610  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso de epoxis esterificados o plastificados, la banda del carbonilo aparecerá 1720  $\text{cm}^{-1}$ .
- v) Región 1500 – 500  $\text{cm}^{-1}$  (huella dactilar): útil cuando se realiza una comparación directa con un espectro patrón conocido. Así, una banda intensa y ancha a 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  indicará la presencia de celulosa regenerada, resinas de silicona (con bandas agudas características a 1260 y 800  $\text{cm}^{-1}$ ) o aditivos inorgánicos. Los compuestos aromáticos exhibirán bandas intensas agudas en la zona de 1000 – 650  $\text{cm}^{-1}$  (poliestireno, epoxi, resina fenólica, algunos poliuretanos, plastificantes de tipo ftalato).

#### 4.6.- Métodos de análisis en espectroscopia infrarroja

##### (1) Transmisión

Se trata de medidas versátiles (gases, líquidos y sólidos), con la ventaja de que la absorción de toda la muestra es proporcional a su espesor y concentración (ley de Lambert-Beer), correlación útil para medidas cuantitativas.

26 de abril de 2012

La técnica se basa en la diferencia entre la luz que atraviesa una muestra y la que se transmite. No toda la radiación incidente llegará a la muestra, sino que parte será reflejada y parte dispersada.

Una de las principales desventajas de los métodos de transmisión radica en la preparación previa que exigen las muestras.

- a) *Muestras sólidas*: es necesario que la muestra esté totalmente seca y la pastilla sea homogénea, con una superficie regular. Resulta complicada la toma de cantidades iguales de muestra, y de espesores reproducibles. Todo ello lleva a que las técnicas de transmisión no sean válidas para análisis cuantitativos. Para este fin se plantea como alternativa la dispersión de la muestra en parafina, seguido del depósito de la mezcla sobre discos de sal, comúnmente KBr.
- b) *Muestras líquidas*: la disolución ha de hacerse en el disolvente adecuado (su banda de absorción aparecerá en el espectro, pudiendo interferir con picos característicos de la muestra), evitar la formación de burbujas en la cubeta y trabajar con cubetas con paredes totalmente paralelas.

Se trata de un método antiguo, cuya utilización hoy en día se limita a aquellas ocasiones en las que no hay disponibilidad de otro método. Válido para líquidos, gases y films de hasta 25  $\mu\text{m}$ .

## (2) Reflectancia

Cada uno de los métodos de análisis en IR se basará principalmente en el tipo de radiación que sale de la muestra. En las medidas de reflectancia se encuentran tres tipos fundamentales (Figura 10). Todos ellos generarán espectro que diferirán de los de transmitancia (desplazamiento de bandas, cambios en intensidad, etc) (Tabla 3).

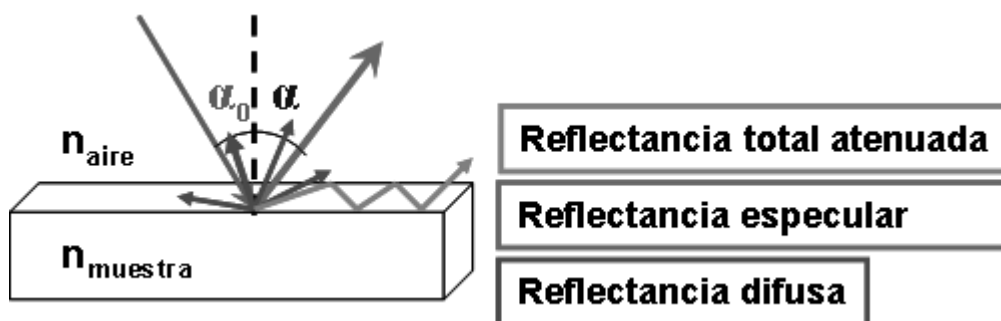


Figura 10: Modos de reflexión de la radiación incidente





**Tabla 3:** *Métodos basados en reflectancia infrarroja.*

| <b>Método</b> | <b>Base</b>                             | <b>Muestra</b>                               | <b>Diferencia con transmitancia</b>  |
|---------------|---|--|--|
| Especlar      | Radiación incidente = reflejada         | Transparentes o pulidas                      | Desplazamiento de bandas   |
| Difusa        | Reflexión en todas direcciones          | Rugosas, polvos                              | Leve desplazamiento de bandas, mayor Intensidad de picos débiles                 |
| ATR           | Prisma → Onda evanescente hacia muestra | Buen contacto físico con prisma              | Altas frecuencias: menor Intensidad.<br><br>Bajas frecuencias: mayor Intensidad. |
| Fotoacústico  | Medición de energía acústica            | L, S: gas-micrófono<br><br>G: piezoeléctrico |  |

a) Reflectancia especlar

También llamada de reflexión-absorción (infrared reflection-absorption spectroscopy. IRRAS), se da cuando el ángulo de reflexión es igual al de incidencia, sobre superficies transparentes o pulidas a espejo. Resulta muy útil para el estudio de recubrimientos (pinturas, polímeros) o materiales adsorbidos sobre superficies reflectantes. La cantidad de luz que es reflejada va a depender del haz incidente, del índice de refracción del medio (n), de la rugosidad de la superficie y de las propiedades de absorción de la muestra.

b) Reflectancia difusa

La reflectancia difusa (diffuse reflection infrared Fourier transformation spectroscopy, **DRIFT**) ocurre al observar muestras rugosas, porosas o pulverulentas, con lo que la luz es reflejada en multitud de ángulos no iguales al incidente. Tiene lugar en todas las direcciones de la superficie de la muestra, a consecuencia de procesos de absorción y dispersión. Predomina sobre



materiales débilmente absorbentes y cuando la penetración de la radiación es grande.

Al incidir la radiación sobre la cubeta de medida, se producirá reflexión en la superficie (sin interacción con la muestra) y refracción (interaccionan con la muestra, proporcionando información de la misma). Es necesaria la existencia de filtros, pues al detector llegará la suma de los rayos reflejados y refractados.

Este método difiere de la transmitancia en que la luz reflejada en la superficie no vuelve a incidir, por lo que el patrón de IR dependerá de la dispersión de la luz que provoque la muestra. Las desventajas que presenta son:

- Limitada a muestras en polvo.
- Si la muestra contiene agua, ésta puede evaporar por efecto de la radiación (calentamiento), generando importantes interferencias en el espectro.
- Llenado de la celda poco reproducible.

Como ventaja, la preparación de muestras es mínima. Se encontrarán leves desplazamientos de bandas de absorción e intensificación de bandas débiles respecto al espectro de transmisión.

#### c) Reflectancia total atenuada

El componente principal de los equipos de reflectancia total atenuada (attenuated total reflection, **ATR**) es un prisma de un material que sea capaz de transmitir en el IR con un alto índice de refracción. El material del prisma es tal que permite una reflexión interna que crea una onda evanescente sobre la superficie. La onda se extiende a la muestra, registrando así el espectro.

Es importante favorecer un correcto contacto físico entre la muestra y el cristal, por lo que las muestras en polvo dan peores resultados que aquellas líquidas. Estos dos factores son las mayores desventajas de este método (la elevada sensibilidad al contacto entre muestra y cristal lleva a que en ocasiones no pueda ser usado en medidas cuantitativas). La dependencia de la profundidad de medida con la longitud de onda de la radiación incidente viene dada por la *aproximación de Harrick*



26 de abril de 2012

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

En esta expresión se tiene que:

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación incidente.

$\theta$ : ángulo de reflexión.

$n_1$ : índice de refracción del cristal (diamante, germanio, etc).

$n_2$ : índice de refracción de la muestra.

Genera espectros con bandas más intensas a bajas frecuencias y más débiles a altas, en comparación con los espectros de transmitancia.

### (3) Espectroscopia infrarroja en tiempo real

Este método (real time infrared, **RTIR**) resulta de especial utilidad para monitorizar procesos tales como reacciones químicas, al recoger espectros de la muestra a distintos tiempos.

### (4) Métodos fotoacústicos

En este caso no se mide directamente la energía que es absorbida por la muestra, sino su conversión en ondas termoplásticas o energía acústica. Se fundamentan en el efecto fotoeléctrico, por el cual un material emite electrones al incidir sobre él radiación electromagnética. Se usan dos dispositivos, la celda gas-micrófono y la detección piezoeléctrica. El primero de ellos, aplicado en líquidos y sólidos, mide la variación en temperatura de la muestra producida por la absorción de radiación, recogiendo la onda de presión producida al expanderse el gas adyacente a la superficie.

Para la medición sobre gases son más adecuados los dispositivos piezoeléctricos. Estos materiales se definen como cristales naturales o sintéticos que no poseen centro de simetría, y al ser sometidos a un esfuerzo mecánico adquieren polarización eléctrica (aparece una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie). Se trata de un método altamente complejo, pero con una ventaja sobre la celda gas-micrófono, y es que la señal proviene directamente de la muestra, no por difusión.

El principal problema de estos métodos es la baja intensidad de la señal, así como la posible interacción con vapores de gases ambientales.



(5) Microscopía infrarroja

Muy útil en la caracterización de recubrimientos finos sobre sustratos reflectantes o para el análisis de láminas monomoleculares, ya que presenta una elevada sensibilidad de detección. La resolución de la técnica dependerá de la apertura numérica (rango de ángulos para los cuales el sistema óptico acepta luz) del objetivo y de la longitud de onda de la luz incidente.

#### 4.7.- Tratamiento informático de datos (TID) en la espectrometría IR

Todos los espectrómetros modernos funcionan de modo on line; el propio aparato de medida forma conjuntamente con el ordenador y el procesador de datos una unidad funcional.

El software para espectroscopía IR se puede dividir en cinco tipos:

1. Software para el control del espectrómetro (ajuste de parámetros de medida, etc.).
2. Software para el tratamiento de espectros (reconocimiento de picos, ampliación de una zona espectral, superposición de espectros con fines comparativos, etc.).
3. Catálogos de espectros on-line: se ofertan catálogos muy generales (catálogos de química fina de una casa comercial) y catálogos específicos (por ejemplo catálogos de fármacos o drogas). Un software de este tipo es capaz de comparar un espectro con los espectros del catálogo y de calcular un grado de concordancia a partir de la disposición y la intensidad de las bandas. La calidad de los resultados depende de la calidad de la digitalización y de la capacidad de la base de datos. A menudo se pueden a estos catálogos espectros propios, lo que aumenta el valor informativo de la investigación.
4. Software para la interpretación de espectros: se puede aplicar desde sistemas sencillos, que hacen propuestas sobre las disposiciones de las bandas indicadas previamente (por ejemplo, hace un listado de las absorciones típicas para un agrupamiento funcional), hasta la interpretación a través de *pattern recognition* y otros procedimientos quimiométricos.
5. Software para la combinación de los métodos espectroscópicos (IR, RMN, MS, UV) entre sí y con la estructura química, que van desde bases de datos relacionales que indican, por ejemplo, las señales de



26 de abril de 2012

RMN correspondiente a un elemento estructural identificable por IR, o fragmentaciones típicas en MS, o bandas en UV, hasta la interpretación coordinada de estos espectros diferentes usando métodos de inteligencia artificial que reproducen el razonamiento humano.

Los tipos de software 1 y 2 se constituyen en una parte básica del espectrómetro de IR. Lo suministra el fabricante de los aparatos, lo mismo que los catálogos de espectros y el software para la interpretación sencilla. El software más potente de los grupos 3 a 5 se puede adquirir como accesorio a los fabricantes de aparatos o a las casas comerciales de software. Con el aumento de la potencia de los ordenadores, también aumentan de forma constante las posibilidades de los programas; un tratamiento más profundo de este tema se sale del ámbito de este proyecto. [4]

#### 4.8.- Antecedentes

Como se ha mencionado anteriormente, el uso principal de los espectrómetros de IR en la actualidad se basa en realizar mediciones, controles de calidad y caracterización de moléculas. La facilidad de uso y el pequeño tamaño de los instrumentos en la actualidad hace que sea una forma precisa, rápida y versátil de llevar a cabo análisis de muestras. Además se trata de una técnica no destructiva lo que supone una ventaja añadida. El único inconveniente que tiene es la necesidad de cierta preparación de las muestras, hecho éste que se solventa bastante con el accesorio de reflectancia difusa.

A continuación nombramos algunos usos de esta técnica:

- Caracterización e identificación de materiales como polímeros y plásticos o sólidos inorgánicos (minerales, catalizadores, materiales compuestos,...)
- Análisis de productos farmacéuticos y de síntesis.
- Análisis de contaminantes.
- Ciencia forense (identificación).
- Biomedicina (análisis de tejidos).
- Conservación artística (análisis de pigmentos, materiales utilizados,...)
- Industria del reciclaje (identificación de materiales poliméricos).



26 de abril de 2012

- Agricultura y alimentación.
- Seguimiento de procesos químicos: polimerizaciones, curado, reacciones catalíticas,...

Existen artículos de investigación en los que los espectrómetros de IR con accesorio de reflectancia difusa son parte fundamental del estudio.

Véase [5] donde se habla de la utilidad del método de reflectancia difusa para el estudio de los mecanismos de reacción en sistemas gas(reactivo)/sólido(catalizador). Es muy útil debido a que permite la detección de las especies adsorbidas bajo condiciones reales de reacción.

Otro artículo a destacar sería [6] en el cual el método de reflectancia cercana (NIR) para predecir la densidad de la madera del pino oregón.

En [7] encontramos un artículo cuyo propósito es el de revisar el método de la prueba de FTIR y reforzar su importancia como una gran herramienta de reconocimiento en un programa de análisis de aceite.

También existen varios proyectos de fin de carrera que utilizan esta técnica para estudiar sus resultados. En [8] se recurre al método de reflectancia difusa por transformada de Fourier para estudiar la estructura y dinámica de nanopartículas de sílice y polimetilmetacrilato en función de la cantidad de nanopartículas presentes. En [9] se estudia las metodologías analíticas basadas en espectrometría de infrarrojo aplicada a la industria petroquímica.

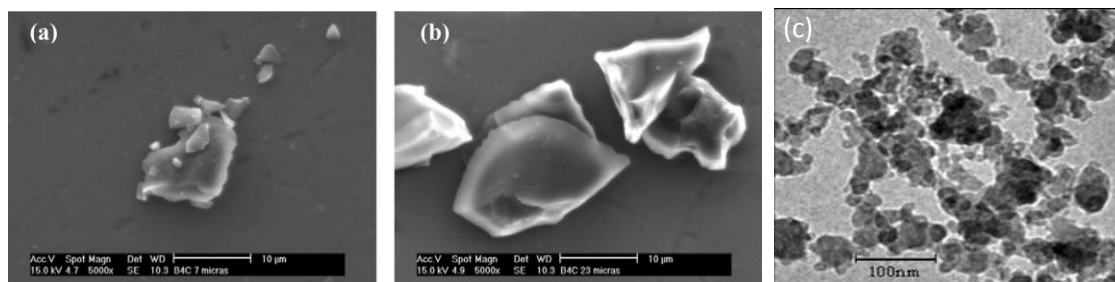
## 5.- PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1.- Materiales

Para la puesta en marcha del accesorio de reflectancia difusa en el espectrómetro de infrarrojos analizaremos las siguientes muestras de polvo cerámico.

#### 5.1.1.- Carburo de Boro ( $B_4C$ )

Se ha utilizado carburo de boro de tres tipos: uno con un tamaño de partícula de  $7\ \mu m$  (Figura 11a) suministrada por Strem Chemicals (Bischheim, Francia), otro con un tamaño de partícula de  $23\ \mu m$  (Figura 11b) proporcionada por Presi (Grenoble, Francia) y otro de tamaño nanométrico (Figura 11c) proporcionado por PlasmaChem GmbH (Berlín, Alemania). Todos con alta pureza (99%).



**Figura 11:** Micrografía de  $B_4C$ : a)  $7\ \mu m$  y b)  $23\ \mu m$  y c) nanométrico (30-60nm).

El carburo de boro es uno de los materiales más duros fabricados por el hombre disponible en cantidades comerciales. (En la escala de Mohs tiene una dureza de 9,3). Tiene un punto de fusión finito lo suficientemente bajo ( $2350^\circ C$ ) como para permitir la fabricación relativamente fácil de formas.

Algunas de las propiedades únicas del carburo de boro son: alta dureza, químicamente inerte y alta absorción de neutrones.

Su punto de ebullición es  $3500^\circ C$ , su peso molar es de  $55,255\ g/mol$  y su densidad es de  $2,52\ g/cm^3$ . Su estructura cristalina es romboédrica.

El  $B_4C$  se utiliza en la industria como abrasivo para corte ultrasónico, como blindaje, formación de piezas de desgaste (toberas),... Tiene también



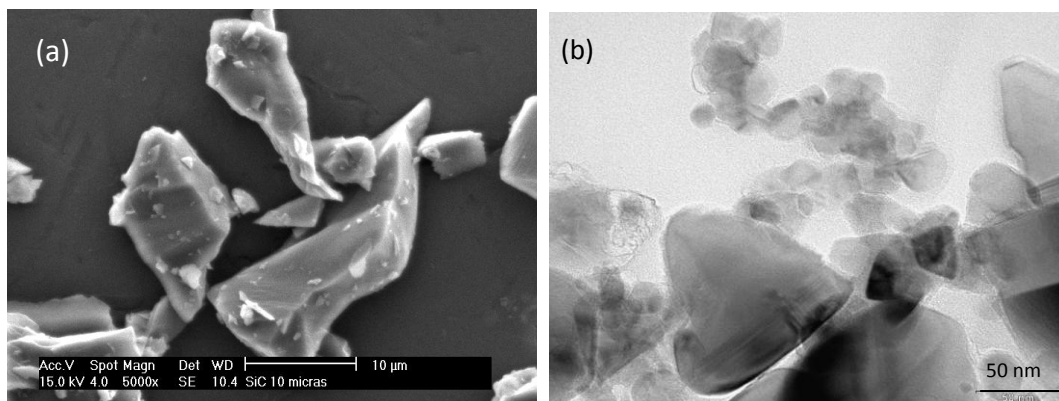
26 de abril de 2012

aplicaciones nucleares, tales como barras de control de reactores y protección para absorción de neutrones.

Se prepara por reacción de ácido bórico con grafito a 2600°C. [10]

### 5.1.2.- Carburo de Silicio (SiC)

Se han utilizado partículas de dos granulometrías: micrométricas de 10  $\mu\text{m}$  suministradas por Carburos Navarro S.A. (Cuenca, España) y nanométricas suministradas por la empresa Boker Research, S.L. (Oviedo, Spain). La Figura 12 muestra la morfología de las partículas. La micrografía de la izquierda (SEM) corresponde a las partículas de 10  $\mu\text{m}$  apreciándose la forma poligonal de estas partículas y lo pronunciado de sus aristas. La micrografía de la derecha, está tomada con TEM, modelo JEM-2010 (Jeol Europe, Croissy-sur-Seine, Francia) y corresponde a las partículas nanométricas, se puede apreciar una distribución bastante variable, encontrando partículas menores de 50 nm y partículas de aproximadamente 120 nm.



**Figura 12:** Micrografías de partículas de SiC, a) 10  $\mu\text{m}$  y b) partículas nanométricas.

El carburo de silicio es un compuesto que se puede denominar aleación sólida. Es casi tan duro como el diamante (en la escala de Mohs tiene una dureza de 9,25), es inerte químicamente y no se funde.

Destacan también entre sus propiedades su alta conductividad térmica, su bajo coeficiente de expansión térmica, resistencia al choque térmico y a la abrasión y que mantiene su resistencia a altas temperaturas.

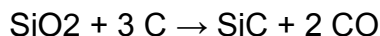
Las diversas propiedades del carburo de silicio hacen de este un eficaz material para muchas aplicaciones distintas, tales como: blindaje corporal



26 de abril de 2012

cerámico, piezas de desgaste cerámicas, materiales semiconductores, conmutación de alimentación, elementos de calefacción de alta temperatura, productos refractarios, papel de lija, ruedas abrasivas, pulimento de gemas, cerámica avanzada, filtros particulados diesel, aspersión térmica, aplicaciones aeroespaciales, hierro y acero, y muchas otras.

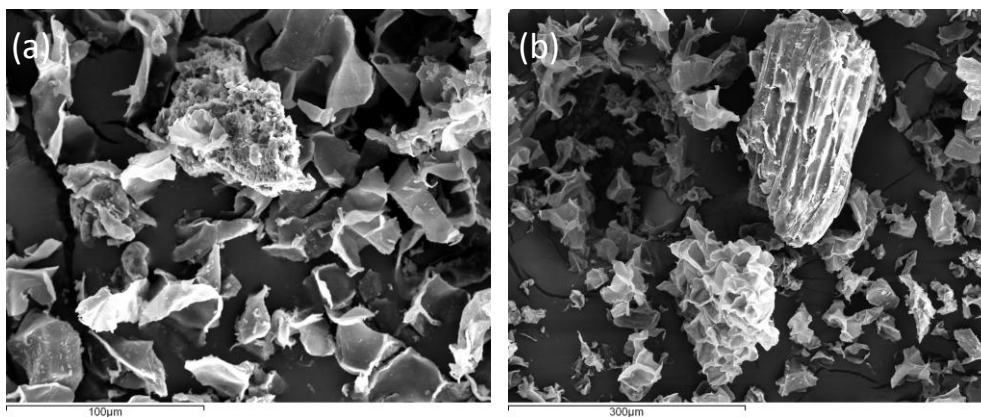
El carburo de silicio se obtiene de arenas o cuarzo de alta pureza y coque de petróleo fusionados en horno eléctrico a más de 2000 °C con la siguiente composición:



Luego pasa por un proceso de: selección, molienda, lavado, secado, separación magnética, absorción del polvo, cribado, mezclado y envasado. [11]

### 5.1.3.- Corcho

Por último se ha trabajado con dos tipos de partículas micrométricas de corcho. Una de 53 µm (Figura 13a) y la otra de 250 µm (Figura 13b). El corcho es un producto natural que ha sido suministrado por IDMEC Instituto de Engenharia Mecânica - Pólo FEUP (Universidad de Oporto).



**Figura 13:** Micrografía de partículas de corcho: a) 53 µm y b) 250 µm.

Se trata de un material ligero con baja densidad (0,12-0,24 Kg/m<sup>3</sup>) que destaca por su alta impermeabilidad, su gran poder calorífico y su atoxicidad. Es también un buen aislante térmico y es el único material de la naturaleza que tiene coeficiente de Poisson igual a cero.



26 de abril de 2012

El uso más difundido del corcho es como tapón para recipientes de vidrio, en especial botellas de vino, de aceite y de bebidas espirituosas. Otra aplicación frecuente del corcho es la producción de paneles con fines acústicos o decorativos. También se usa como componente en los instrumentos de viento como cierre para evitar la salida de viento en las llaves y otras zonas.

Para la obtención de tapones de corcho se sigue un proceso de hervido y curado de la corteza de los alcornoques. Con los restos de corcho de peor calidad y los restos de las planchas de buen corcho se limpian, trituran, aglutinan y prensan para obtener un aglomerado de corcho de diversas formas. [12]

## **5.2.- Equipos e instrumentos utilizados**

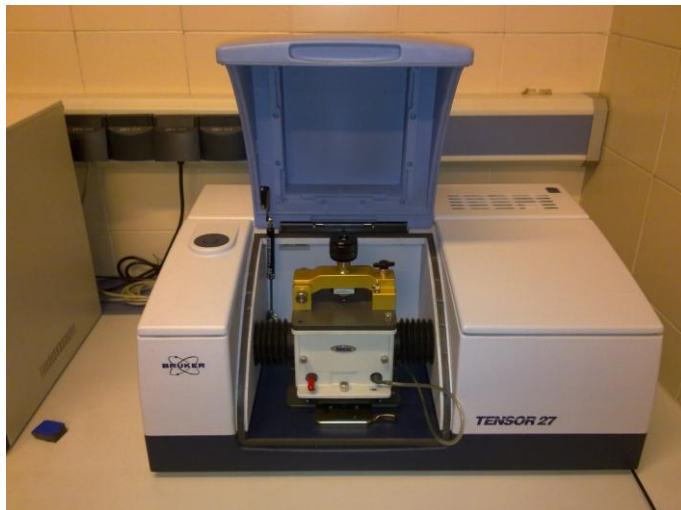
Todos los equipos e instrumentos que se han utilizado para la realización de los análisis de las muestras anteriormente mencionadas han sido proporcionadas por el grupo interuniversitario formado por la Universidad Carlos III de Madrid y la Universidad Pontificia Comillas de Madrid. A continuación se procederá a describirlos.

### **5.2.1.- Espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier**

En la Figura 14 se observa el espectrómetro de IR utilizado. Se trata del modelo TENSOR 27 de la casa Bruker. Es un espectrómetro de infrarrojo medio con óptica sellada y desecada muy apropiado para el trabajo del día a día en el laboratorio. Trabaja en rango MIR de 7.800 a 370  $\text{cm}^{-1}$ , con opción de extender el rango a 10.000  $\text{cm}^{-1}$ .

En la parte delantera de éste se encuentra una ranura que permite conectar los accesorios (ATR, DRIFT,...) según el análisis que se quiera realizar. Los datos obtenidos en los ensayos se procesan informáticamente a través de un ordenador al que va conectado.

26 de abril de 2012



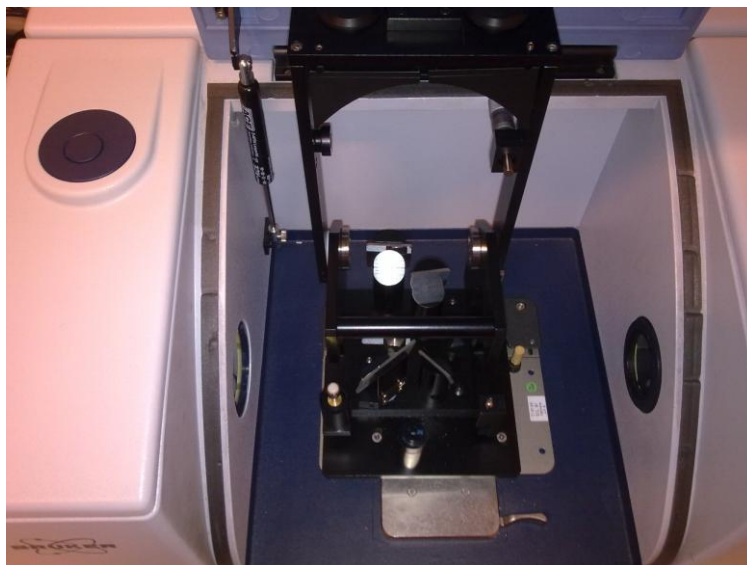
**Figura 14:** *Espectrómetro de IR por transformada de Fourier con accesorio de reflectancia atenuada.*

### 5.2.2.- Accesorio de reflectancia difusa

El accesorio de reflectancia difusa utilizado es el modelo GS19900 suministrado por la casa Specac. Es una herramienta óptima para el análisis de muestras sólidas en polvo. Actúa maximizando la componente de la luz reflejada de forma difusa minimizando la parte especular. Se trata de un instrumento de fácil manejo debido a que las muestras prácticamente no requieren preparación. Posee dos posiciones distintas:

- Abierta o de preparación (Figura 15) que facilita el acceso a la muestra o permite su colocación.
- Cerrada o de trabajo (Figura 16) en la que no se permite la manipulación de la muestra. Es la posición en la que se realizan los ensayos o se calibra el espectrómetro.

26 de abril de 2012



**Figura 15:** *Accesorio de reflectancia difusa GS1990 en posición abierta*



**Figura 16:** *Accesorio de reflectancia difusa GS1990 en posición de trabajo instalado en el espectrómetro de IR.*

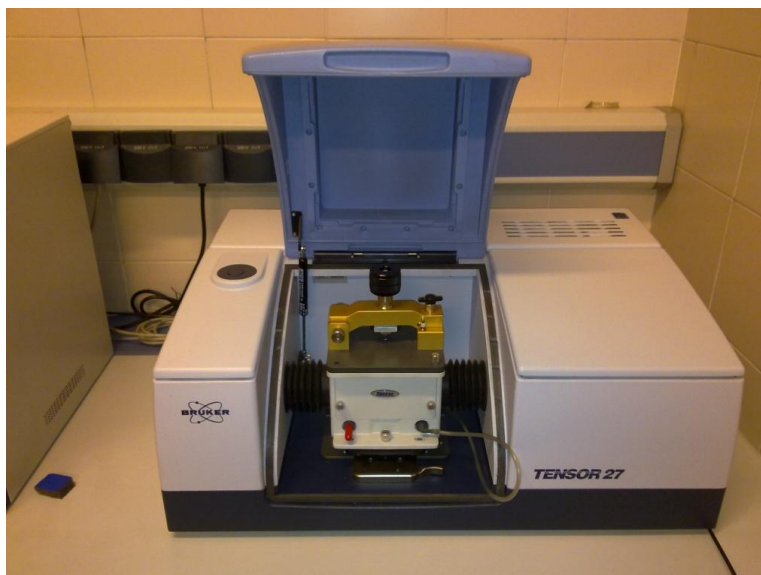
### 5.2.3.- Accesorio de reflectancia atenuada

Con el fin de comprobar los espectros que se han obtenido con el accesorio de reflectancia difusa se han repetido los ensayos con un accesorio de reflectancia total atenuada (Figura 17). De esta forma más adelante se podrá comprobar la desviación entre los dos accesorios, aunque como se indicó anteriormente en la introducción, los equipos de ATR dan espectros menos precisos para muestras en polvo.



26 de abril de 2012

El equipo que se ha utilizado recibe el nombre de accesorio Golden Gate (ATR), modelo GS10500 de la casa Specac. Se trata de un aparato de fácil manejo, la preparación de las muestras es sencilla. Sólo debe favorecerse el contacto físico entre la muestra y el cristal. Este modelo funciona con un prisma de elemento diamante tipo IIIA.



**Figura 17:** Espectrómetro de IR con accesorio Golden Gate(ATR) GS10500 .

#### 5.2.4.- Portamuestras

El accesorio de reflectancia difusa tiene la ventaja de que las muestras no necesitan prácticamente preparación. Bastará poner la muestra en polvo sobre el portamuestras y colocarla en el lugar habilitado para ello en el equipo de reflectancia difusa. El portamuestras utilizado se puede observar en la Figura 18.



26 de abril de 2012

**Figura 18:** *Portamuestras de 11 mm de diámetro y 2,5 mm de profundidad.*

Otra forma de preparar las muestras es con pastillas abrasivas (Figura 19). Al frotarlas con el polvo cerámico o con la muestra sólida que se quiera analizar, quedarán partículas depositadas sobre su superficie y podremos analizarlas en el espectrómetro de IR. Una ventaja de las pastillas abrasivas es que no necesitan bromuro de potasio para obtener el espectro de fondo (background).



**Figura 19:** *Pastillas abrasivas de 12 mm de diámetro.*

#### 5.2.5.- Piedra y mortero de Ágata

El mortero de Ágata (Figura 20) se usará para machacar bromuro de potasio junto con las muestras que se quieran utilizar con el fin de conseguir una mezcla lo más homogénea posible y con el grano más fino.





26 de abril de 2012

**Figura 20:** Piedra y mortero de Ágata. La piedra de ágata tiene un diámetro de 60 mm y una capacidad de 15 ml.

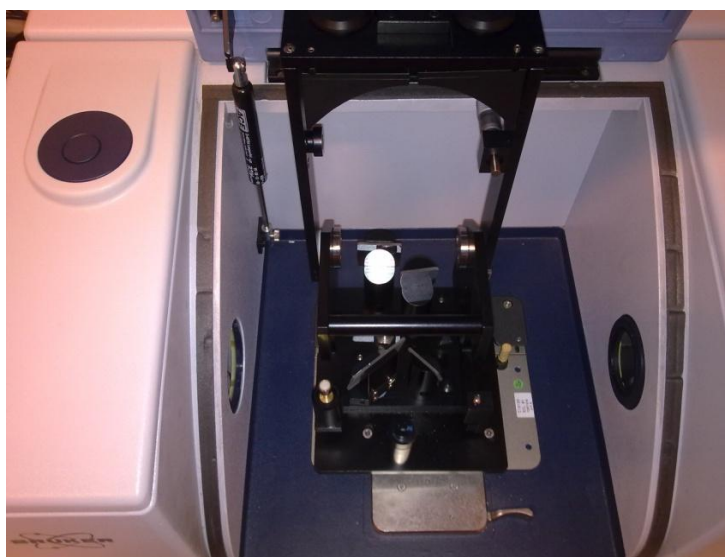
### 5.3.- Técnica experimental

En este apartado se procederá a describir el método de trabajo para la realización de los ensayos. Está basado en el manual de uso aportado por la casa Specac para el accesorio de reflectancia difusa.

Para establecer los parámetros de los ensayos, procesar y almacenar los datos será necesario el uso del programa Optics Users Software cuyo manual ha sido proporcionado por la casa Bruker.

Para realizar el análisis de las muestras será necesario seguir los pasos que se detallan a continuación:

1. Se instala el equipo de reflectancia difusa en el espectrómetro de infrarrojos (Figura 21).



**Figura 21:** Accesorio de reflectancia difusa instalado en espectrómetro de IR.

2. Se prepara una muestra con bromuro de potasio (KBr) con el fin de calibrar la señal de incidencia y para obtener el espectro de fondo (background spectra). Para ello, se introduce el KBr en polvo en el portamuestras. Cuando esté lleno se aplana con cristal o metal bruñido hasta alcanzar el nivel del borde superior

26 de abril de 2012

del portamuestras. Luego se coloca sobre el lugar habilitado para ello en el equipo de reflectancia difusa (Figura 22).

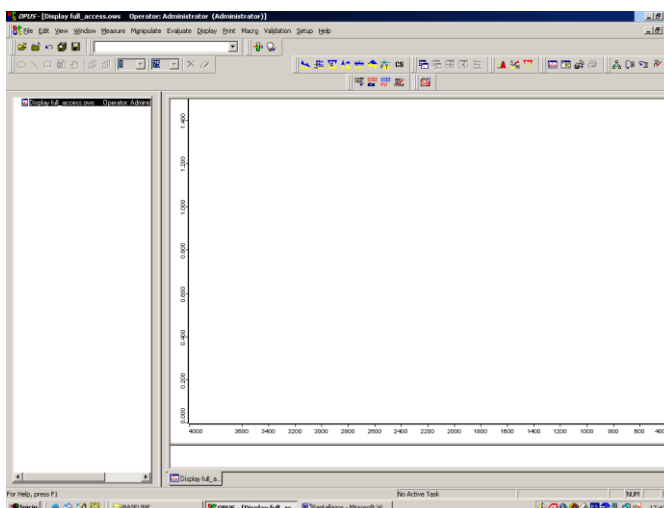


**Figura 22:** Lugar habilitado para el portamuestras en el accesorio de reflectancia difusa.


Una vez colocado el portamuestras con KBr en el accesorio de reflectancia difusa se comprobará la señal de incidencia sobre la muestra. Para ello se ejecuta el programa *Optics Users Software*



(**OPUS**). Aparece una pantalla principal como la de la Figura 23.



**Figura 23:** Pantalla principal programa *Optics Users Software*.

Pulsando sobre la pestaña Measurement > Advanced measurement o bien en el icono Measurement () (Figura 24)



26 de abril de 2012

da acceso a la ventana principal donde se prepara para realizar el ensayo (Figura 25).

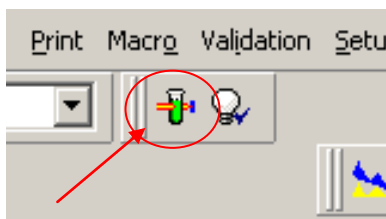


Figura 24: Icono Measurements.

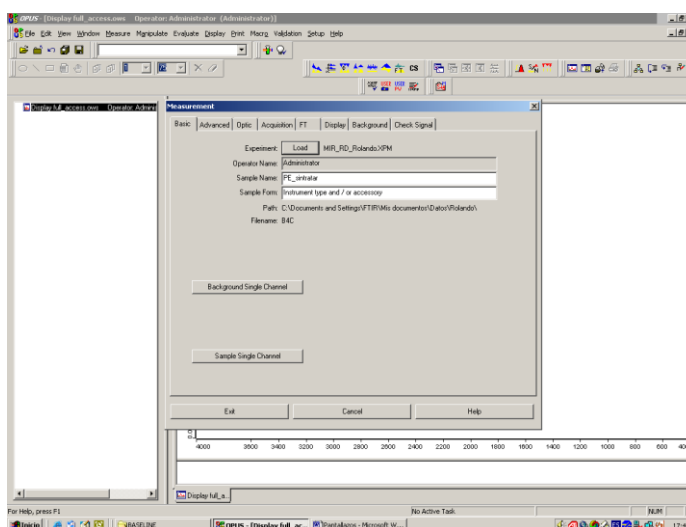


Figura 25: Menú Measurement.

Se observa que aparecen varias pestañas. Sólo interesan en este caso *Basic*, *Advanced* y *Check Signal*.

En la pestaña *Basic* (Figura 25) se carga el programa que se quiere ejecutar (*Load*), al hacer click en *load* se abre la carpeta donde están todos los programas donde se selecciona el que se quiere utilizar. También se nombra la muestra genéricamente. Con los botones *Background Single Channel* y *Sample Simple Channel* da comienzo el análisis del espectro de fondo y de la muestra respectivamente, pero eso se verá más adelante.

En la pestaña *Advanced* (Figura 26) da la opción de seleccionar la carpeta donde guardar los ensayos. También de cambiar los parámetros de resolución, scans, rango y seleccionar transmitancia o absorbancia, es decir de hacer un programa para



26 de abril de 2012

los ensayos que se quieren realizar que hay que salvar (save) y poner nombre.

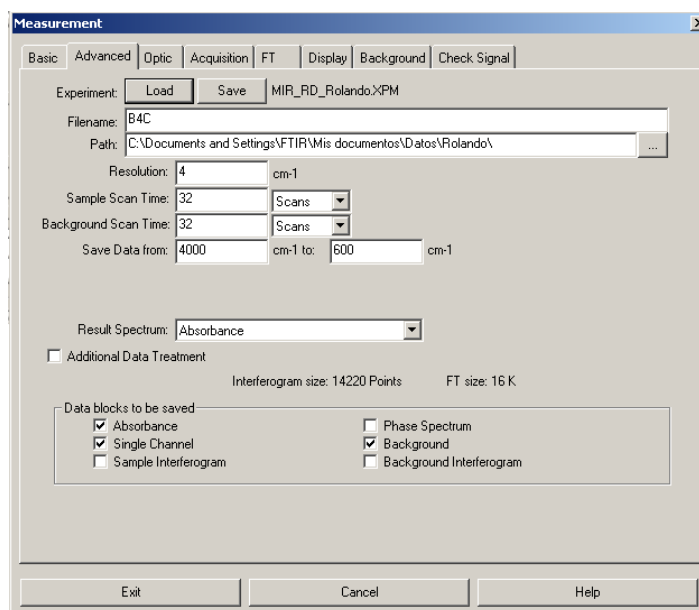


Figura 26: Pestaña Advanced menu Measurement.

En la pestaña *Check Signal* (Figura 27) se podrá comprobar la señal de incidencia sobre la muestra. Esto es de gran importancia, ya que como se demostrará más adelante, los ensayos realizados con una mala señal de incidencia darán malos espectros.

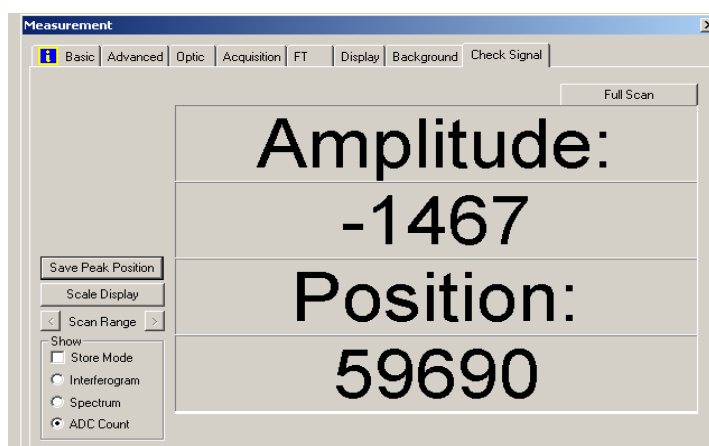


Figura 27: Pestaña Check Signal menu Measurement.

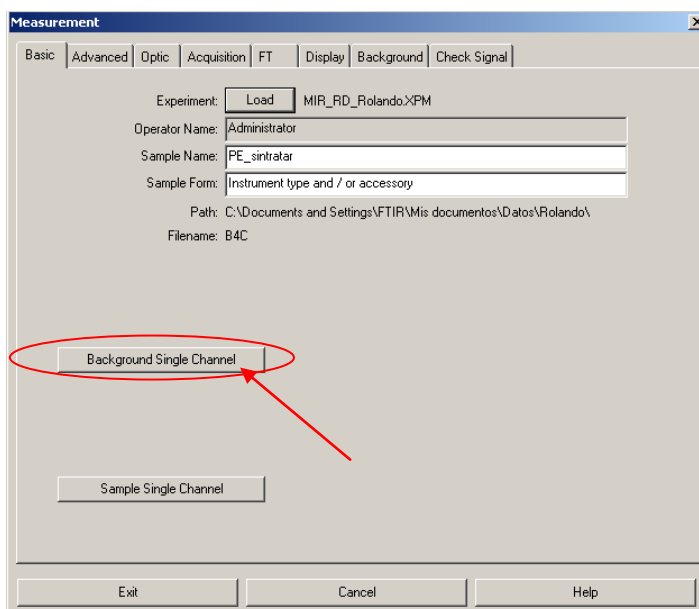
Se comprobará que la amplitud de la señal de incidencia sea mayor que el 5% de la amplitud del rayo infrarrojo de nuestro

26 de abril de 2012

espectrómetro (17.000). Por tanto debe estar en torno a 1500. Si se cumple, podemos proceder a realizar los ensayos. En caso de no cumplirse, se debe ajustar el equipo de reflectancia difusa hasta conseguir una intensidad de señal favorable. (En el siguiente apartado se describirá con detalle la calibración del equipo).

3. Con la muestra de KBr colocada, el programa seleccionado y con una señal de incidencia óptima se procederá a obtener el espectro de fondo.

Para obtener el espectro de fondo en la pestaña *Basic* pulsamos *Background Single Chanel*.



**Figura 28:** Botón de inicio del espectro de fondo.

Aparece una barra de estado en la parte inferior de la pantalla que indica el progreso de la medida (scans). Una vez terminado, el espectro de fondo queda guardado y ya se realiza el análisis de las muestras.

4. Para preparar la muestra, sólo se debe rellenar el portamuestras hasta que rebose y aplanarlo con cristal o metal bruñido igual que se hace con el KBr. Otra forma sería mezclar la muestra con KBr en el mortero de Ágata, y con el polvo obtenido rellenar el portamuestras pero salen peores espectros (como se verá en los resultados).

26 de abril de 2012

Para realizar los espectros en la pestaña *Basic* se pulsa *Sample Single Channel*.

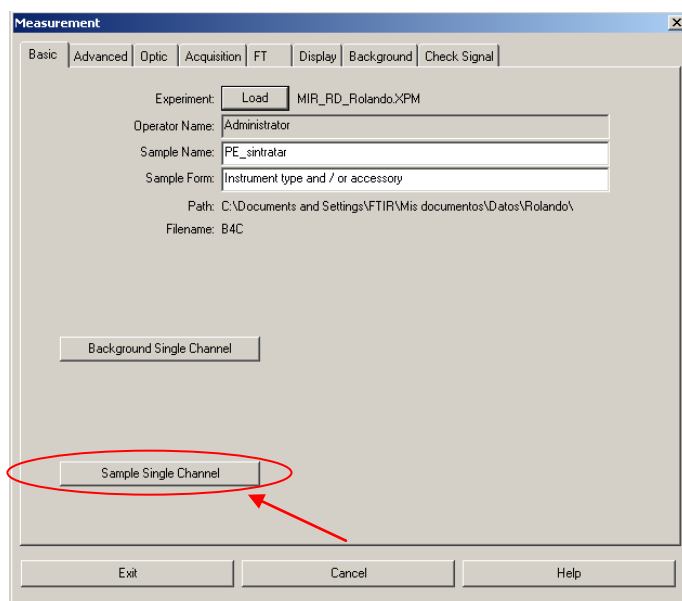


Figura 29: Botón de inicio del análisis de la muestra.

Aparece una barra de estado en la parte inferior de la pantalla que indica el progreso de la medida (scans). Una vez terminado, aparece en pantalla el espectro de la muestra que se acaba de analizar.

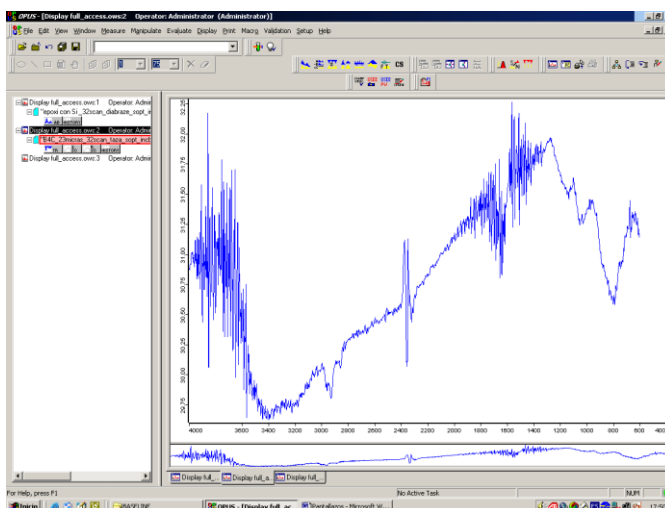



Figura 30: Espectro del  $B_4C$  sin modificaciones.

5. Cuando se ha terminado el análisis, hay que realizar algunas modificaciones que permitan una mejor interpretación del espectro.

26 de abril de 2012

En primer lugar realizar el suavizado del espectro para eliminar el posible ruido que impida interpretar los picos que ha proporcionado nuestra muestra.

En la pantalla principal se pulsa *Manipulate > Smooth* o en el icono (). Se selecciona el espectro que se quiere modificar y se pulsa *Smooth* (Figura 31).

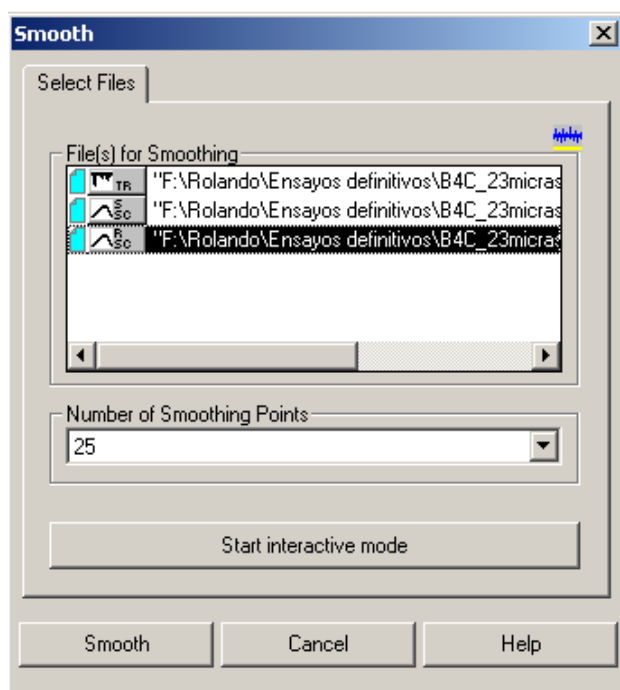
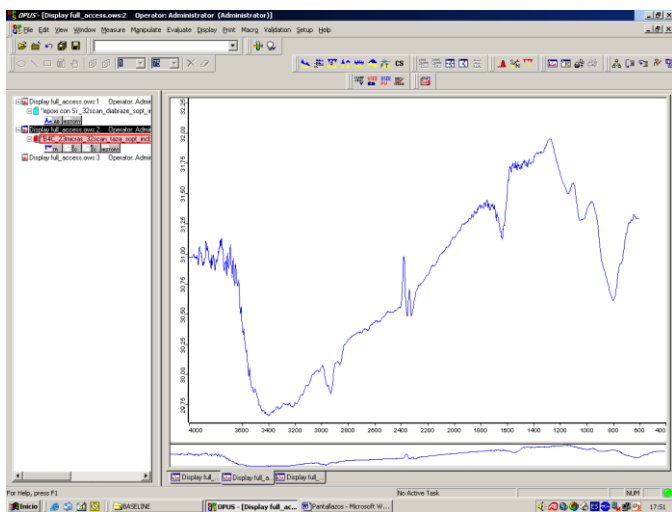


Figura 31: Ventana de opción de suavizado del espectro de  $B_4C$ .


Como se observa en la Figura 32 se ha eliminado el ruido.



26 de abril de 2012

Figura 32: Espectro del  $B_4C$  suavizado.

Por último, si la línea base del espectro está inclinada, curvada o es significativamente inferior al 100% de absorbancia, la preparación de la muestra puede haber sido insuficiente. En vez de preparar una nueva muestra, se puede corregir la línea base automáticamente.

En la ventana principal se pulsa *Manipulate > Baseline Correction* o bien en el icono (). Aparece una ventana que permite seleccionar el espectro a modificar. Se selecciona y pulsa Correct (Figura 33).

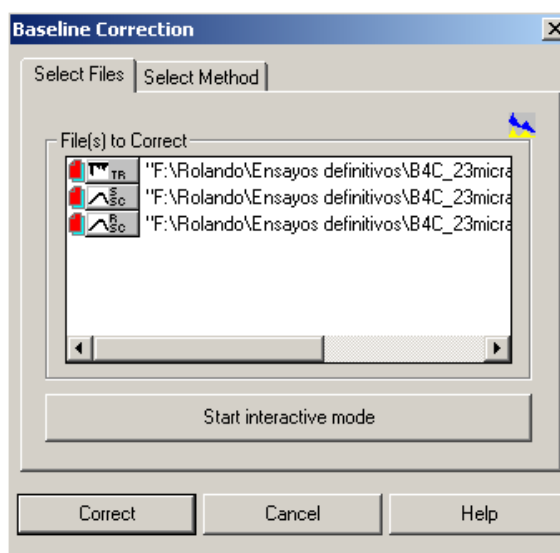


Figura 33: Ventana de Baseline Correction.

También se puede modificar el método que queremos que utilice para realizar la corrección. Podemos elegir entre Scattering Correccion y Rubber Band Method (Figura 34).

26 de abril de 2012

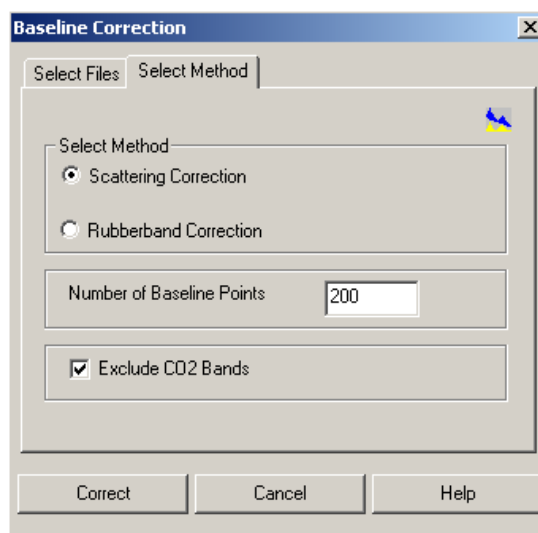


Figura 34: Tipos de Baseline.

En la Figura 35 se observa la modificación realizada.

Para deshacer todas las modificaciones se hace click con el botón derecho del ratón, se selecciona el espectro y se pulsa *Undo all manipulations*.

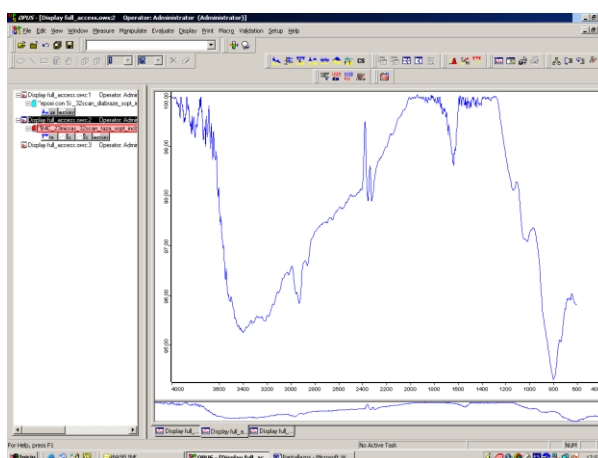



Figura 35: Espectro del  $B_4C$  suavizado y corregido.

Estos son todos los pasos que hay que dar para obtener un espectro. Llegados a este punto se deben guardar los datos obtenidos. Los parámetros del ensayo, así como el espectro ya quedaron guardados en donde se indicó en la pestaña *Advanced*. No obstante, se puede guardar también con otro formato o seleccionar otra carpeta. Para ello se pulsa *File > Save as* o en el icono () y se selecciona dónde guardar los datos, el nombre del archivo y el formato (opus format, data point table,...).

Para realizar ensayos con pastillas abrasivas se siguen los mismos pasos que con los portamuestras. La única diferencia es que con las pastillas abrasivas no es necesario utilizar KBr en polvo para obtener el espectro de fondo. Simplemente bastará con colocar la pastilla en el equipo de reflectancia difusa y hacer el *background*, antes de poner la muestra.

Además, la muestra no se coloca en el portamuestras. El material que se quiere estudiar se frota con la pastilla, quedando impregnada sobre ésta partículas de la misma.

Luego se coloca en el equipo en el mismo lugar del portamuestras y siguiendo los pasos antes mencionados se obtiene el espectro.

|  |  |  |
|--|--|--|
|  |  |                    |
| <p><i>Pastilla abrasiva y muestra</i></p>  | <p><i>Preparación de la muestra con pastilla abrasiva</i></p>                      | <p><i>Pastilla abrasiva con partículas de muestra colocada en el equipo de reflectancia difusa</i></p> |

**Figura 36:** Preparación de ensayos con pastillas abrasivas.

#### 5.4.- Calibración del accesorio de reflectancia difusa

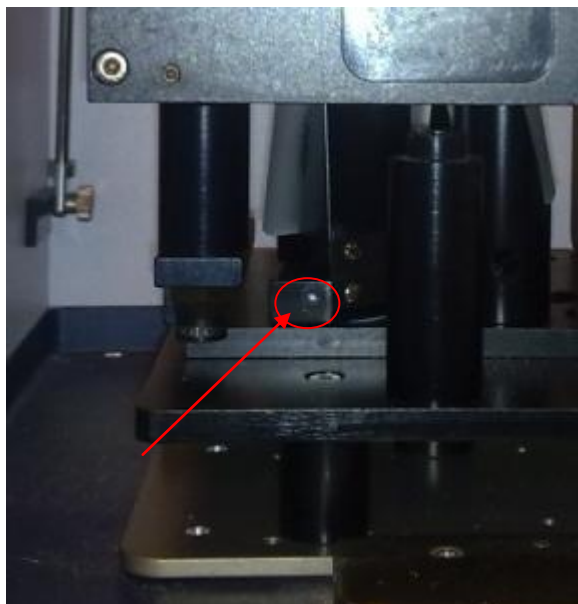
La correcta calibración del equipo de reflectancia difusa es fundamental para obtener buenos espectros. Como se mencionó anteriormente, se debe de contar con una intensidad de incidencia sobre la muestra de, como mínimo el 5% de la intensidad del infrarrojo. Si esto no ocurre, se debe de realizar los siguientes pasos:

- A. Usando la barra *Tommy* (Figura 41) suministrada, se inserta de frente en el agujero de la base del espejo de



26 de abril de 2012

salida (Figura 37). Con cuidado mover la barra a izquierda y derecha para alcanzar una mayor señal.



**Figura 37:** Ajuste del espejo de salida.

- B. Usando la llave *Allen* de 2mm suministrada (Figura 41), insertarla en la ranura de la Figura 38 y girarla en sentido horario y antihorario hasta alcanzar el máximo de la señal.



**Figura 38:** Ajuste del espejo elipsoide.

- C. Usando la llave *Allen* de 1,5mm (Figura 41) ajustar la salida del espejo elipsoide insertándola en la ranura de la Figura 39. Girar en sentido horario y antihorario hasta alcanzar la señal máxima.

26 de abril de 2012



**Figura 39:** *Ajuste salida del espejo elipsoide.*

- D. Con el tornillo de la Figura 40 se procederá a alcanzar la señal máxima por ajuste de altura del espejo elipsoide con la superficie de la muestra.

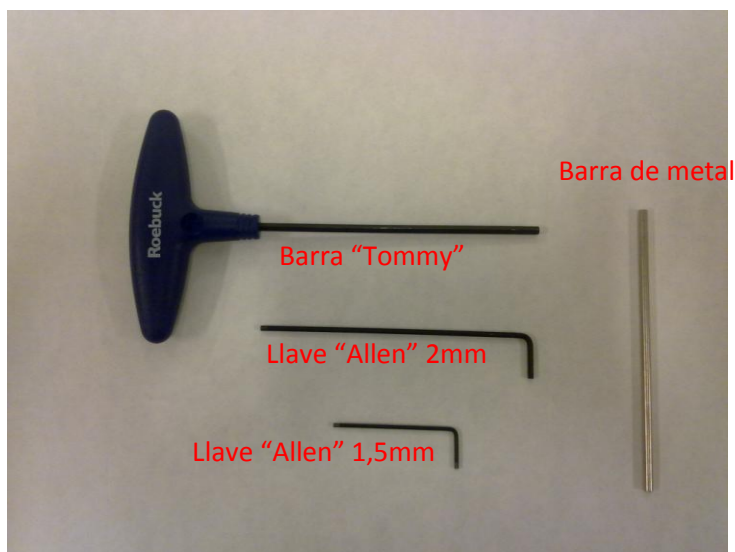


**Figura 40:** *Ajuste de la altura del espejo elipsoide.*

Rotación en sentido horario del tornillo de ajuste elevará el espejo incrementando su distancia con la muestra. Rotación en sentido antihorario bajará el espejo y lo acercará a la muestra.

- E. Repetir el proceso de A a D hasta tener una intensidad de energía óptima (en torno a 1600).

26 de abril de 2012



**Figura 41:** Herramientas utilizadas para calibrar el equipo de reflectancia difusa.



## 6.- RESULTADOS

En este apartado se expondrán los espectros obtenidos como resultado de los ensayos de caracterización de los polvos cerámicos con los que se ha trabajado.

En cada uno de ellos y con el fin de ver la evolución que han seguido los espectros, se mostrará primero un ensayo con una amplitud de onda subóptima del rayo incidente sobre la muestra, otro tras haberse calibrado el accesorio de reflectancia difusa y finalmente el definitivo después de haberse realizado las modificaciones de suavizado y línea base.

Más adelante y con el objetivo de buscar la optimización del proceso que arroje los mejores espectros se estudiarán las variaciones que se producen al modificar ciertos parámetros de los ensayos o de la preparación de la muestra. Se modificará el número de registros de los ensayos (16 y 32 scans) y la muestra de polvo podrá ser trabajada sin preparación o bien mezclada con KBr en el mortero de Ágata. Finalmente se compararán los resultados con los espectros que nos da el método ATR para las mismas muestras. Una vez se haya completado este estudio se podrán sacar conclusiones de cuál es el mejor método para trabajar y de las desviaciones que se producen al variar los ensayos.

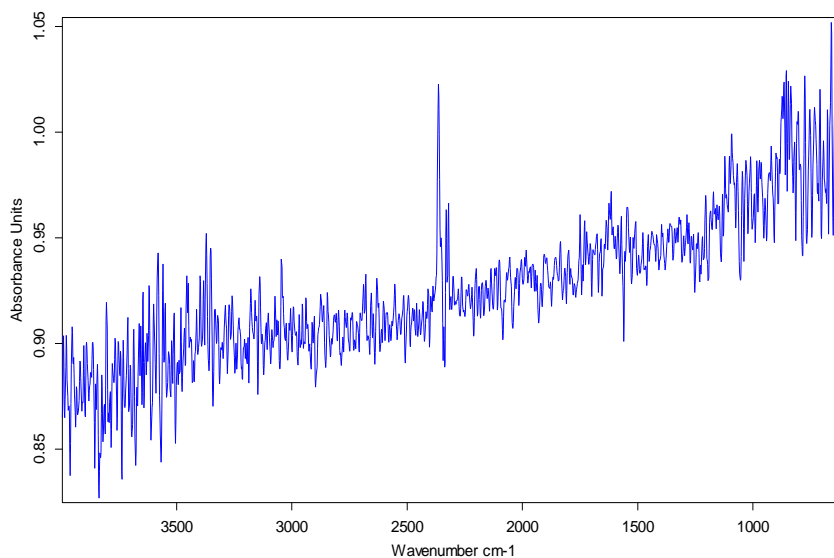
### 6.1.- Evolución de los espectros

A continuación se representan los espectros obtenidos en el análisis de las muestras:

Polvo de Carburo de Boro ( $B_4C$ ) con granulometría de 7  $\mu m$ :

- Señal de incidencia subóptima:

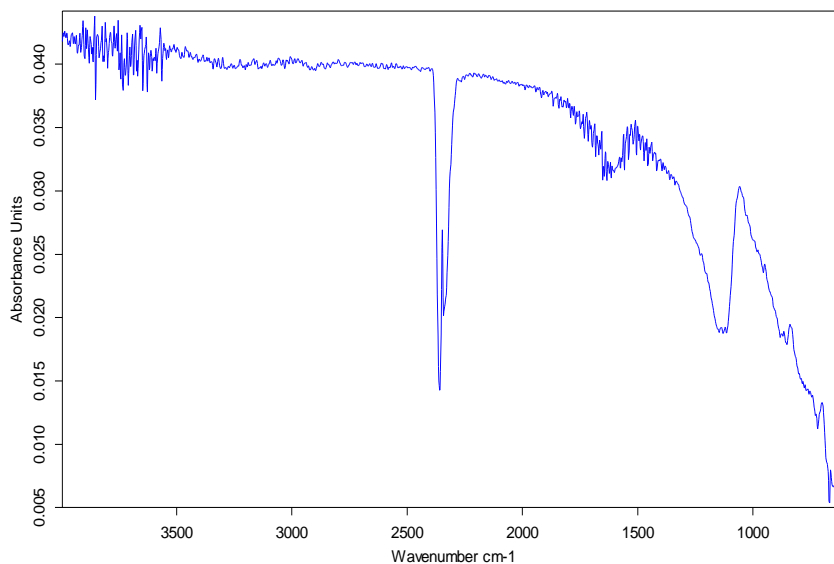
Se puede observar en la Figura 42 como el espectro obtenido no tiene resolución y presenta mucho ruido.



**Figura 42:** Espectro de  $B_4C$  de  $7\ \mu m$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa no calibrado y sin modificaciones.

➤ Señal de incidencia óptima:

Al mejorar la incidencia del haz se observan los picos del espectro bien definidos, como se muestra en la Figura 43.

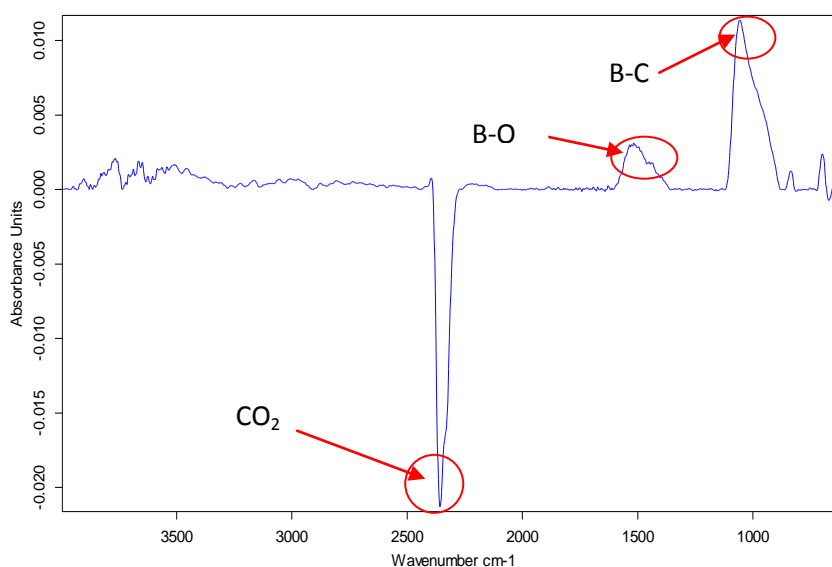


**Figura 43:** Espectro de  $B_4C$  de  $7\ \mu m$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y sin modificaciones.

26 de abril de 2012

- Tras realizar suavizado (Smooth) y modificación de línea base (Baseline):

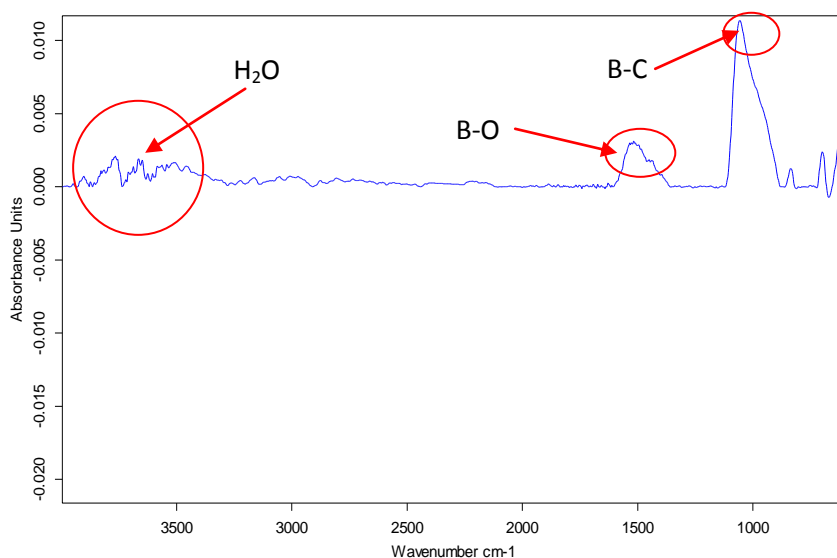
Cuando estas modificaciones se han realizado el espectro presenta en aspecto mostrado en la Figura 44, donde la presentación sería correcta, excepto por el pico que  $\text{CO}_2$  con absorbancia negativa, la eliminación de este pico (Figura 45) el resultado es el espectro final. Se puede observar con claridad el pico producido por la vibración simétrica del enlace B-C en el intervalo de  $1240\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ . También se aprecia el enlace de B-O por vibración simétrica en el intervalo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 44:** Espectro de  $\text{B}_4\text{C}$  de  $7\text{ }\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y modificado.

- Eliminando el pico de  $\text{CO}_2$ :

Tras realizarse el filtrado de la señal para eliminar el pico de  $\text{CO}_2$ , nos queda el espectro definitivo de la Figura 45. Al igual que en la Figura 44, se aprecian los picos de B-C y B-O y también aparecen picos correspondientes a presencia de agua en la franja de  $3500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .



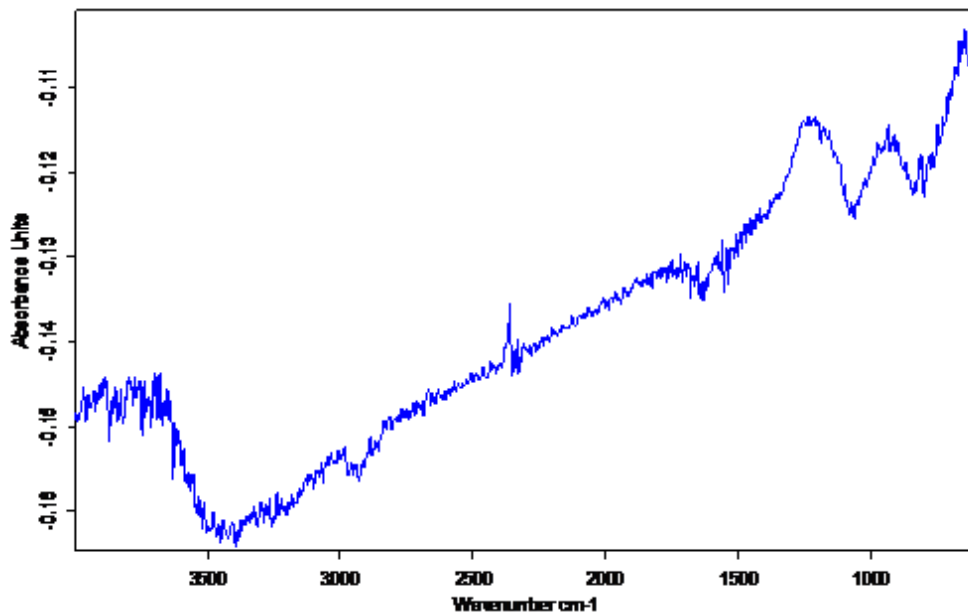
**Figura 45:** Espectro de  $B_4C$  de  $7\ \mu m$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y pico de  $CO_2$  eliminado.

Polvo de Carburo de Boro ( $B_4C$ ) con granulometría de  $23\ \mu m$ :

- Señal de incidencia subóptima:

El espectro producido sin calibrarse el accesorio de reflectancia difusa vuelve a mostrar un mal resultado en la Figura 46.

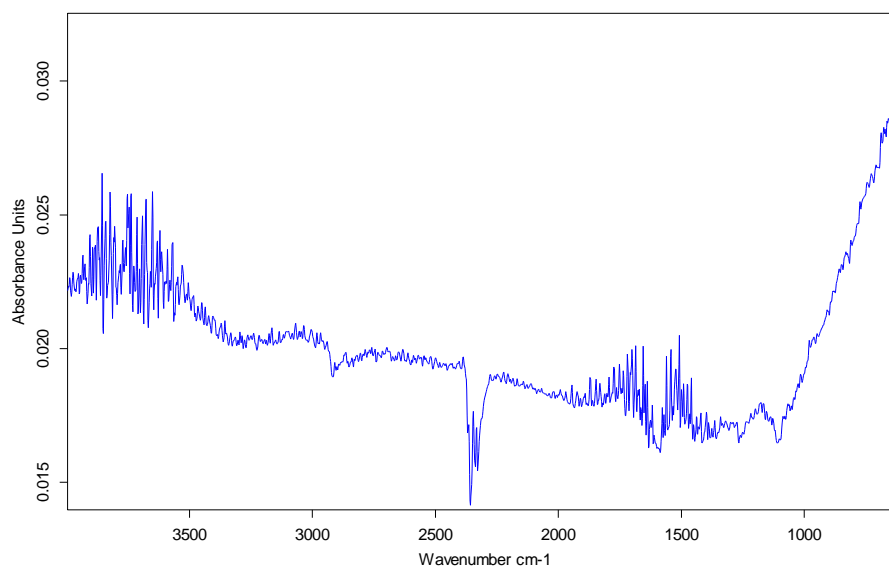
26 de abril de 2012



**Figura 46:** Espectro de  $B_4C$  de 23  $\mu m$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa no calibrado y sin modificaciones.

➤ Señal de incidencia óptima:

En este caso el espectro (Figura 47) presenta un aspecto ligeramente diferente al del carburo de boro de 7 mm (Figura 43).



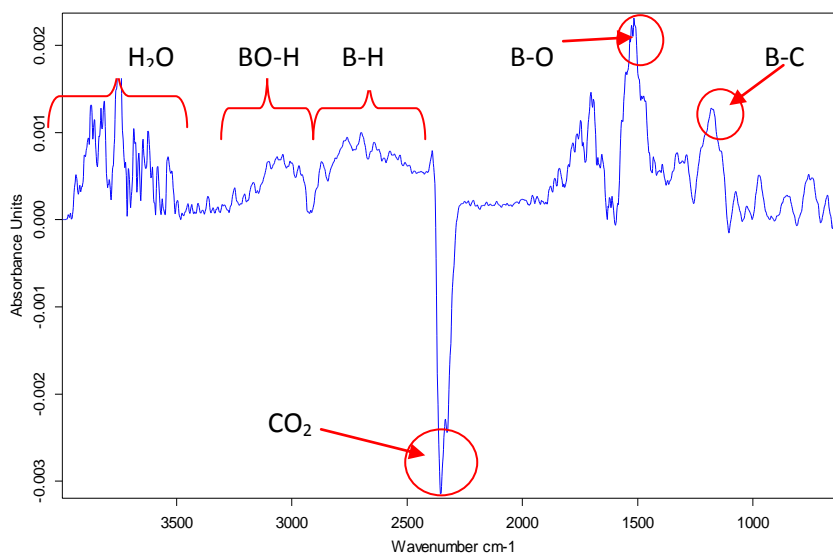
**Figura 47:** Espectro de  $B_4C$  de 23  $\mu m$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y sin modificaciones.



26 de abril de 2012

- Tras realizar suavizado (Smooth) y modificación de línea base (Baseline):

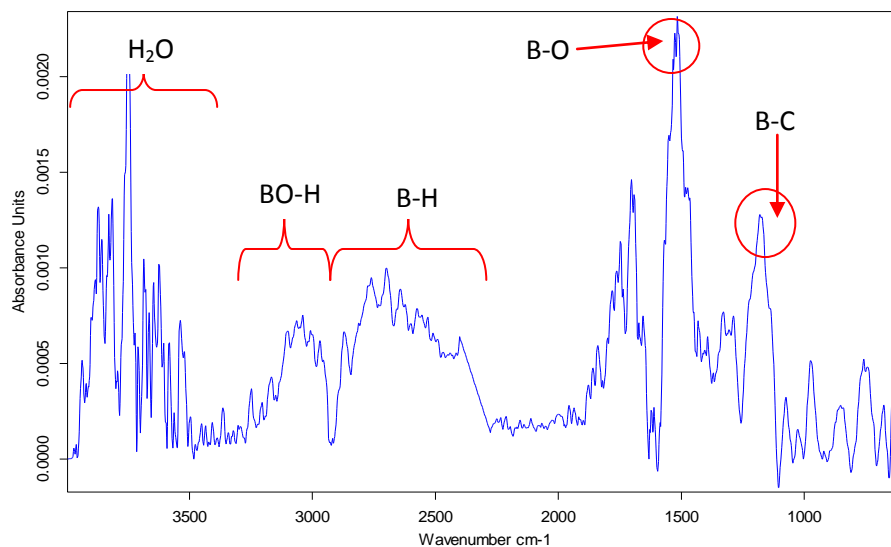
Tras realizarse las modificaciones correspondientes se obtiene el espectro de la Figura 48. Puede apreciarse claramente el pico de  $\text{CO}_2$  entre  $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  y de presencia de agua en la franja de  $3500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . En  $1240\text{ cm}^{-1}$  se ve el pico de B-C, aparece este con menos intensidad que en los espectros de  $\text{B}_4\text{C}$  de  $7\mu\text{m}$ . Se comprueba la presencia de otros picos menos relevantes de otros tipos de sustancias y en  $1500\text{ cm}^{-1}$ , un enlace de B-O que nos pueden llevar a la conclusión de que esta muestra puede estar oxidada.



**Figura 48:** Espectro de  $\text{B}_4\text{C}$  de  $23\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y modificado.

- Eliminando el pico de  $\text{CO}_2$ :

Una vez se ha eliminado el pico de  $\text{CO}_2$ , en la Figura 49 y Figura 45 se observan las diferencias entre los dos carburos, debidas únicamente a su tamaño de partícula. En el carburo de boro de  $23\text{ mm}$ , se observan más picos o están más desdoblados. Esto puede ser debido a una mayor señal en el espectro, por lo que donde antes se observaba ningún pico ahora sí existen. Además la relación entre los picos a  $1000$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  se invierte.

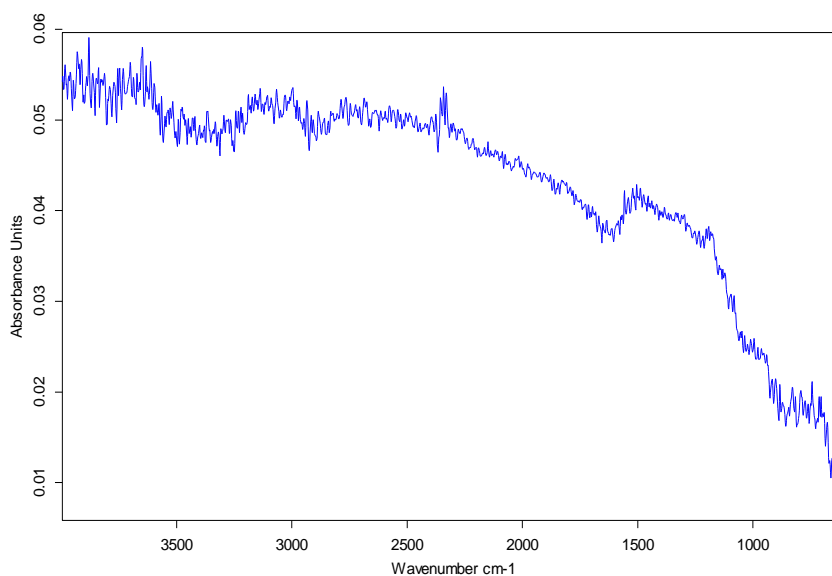


**Figura 49:** Espectro de  $B_4C$  de 23 $\mu$ m. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado, modificado y pico de  $CO_2$  eliminado.

#### Polvo de Carburo de Boro ( $B_4C$ ) nanométrico:

- Señal de incidencia subóptima:

Sin apenas resolución y sin picos definidos (Figura 50).

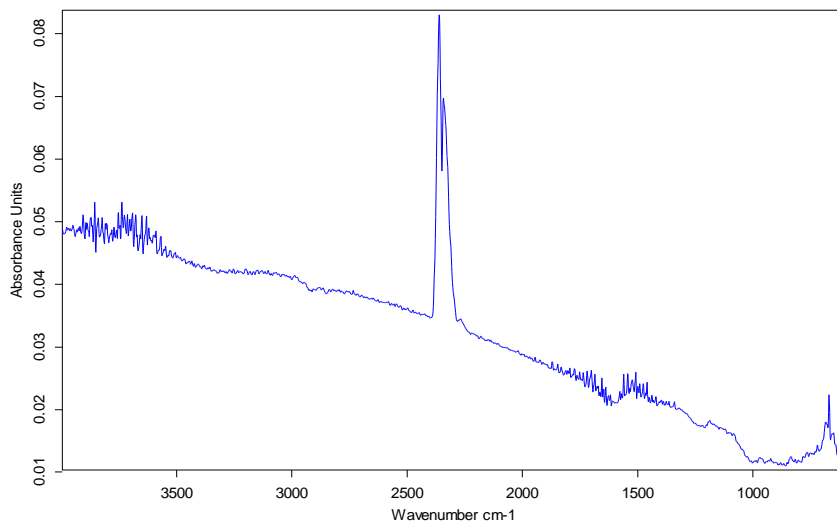


**Figura 50:** Espectro de  $B_4C$  nanométrico. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa no calibrado y sin modificaciones.

26 de abril de 2012

- Señal de incidencia óptima:

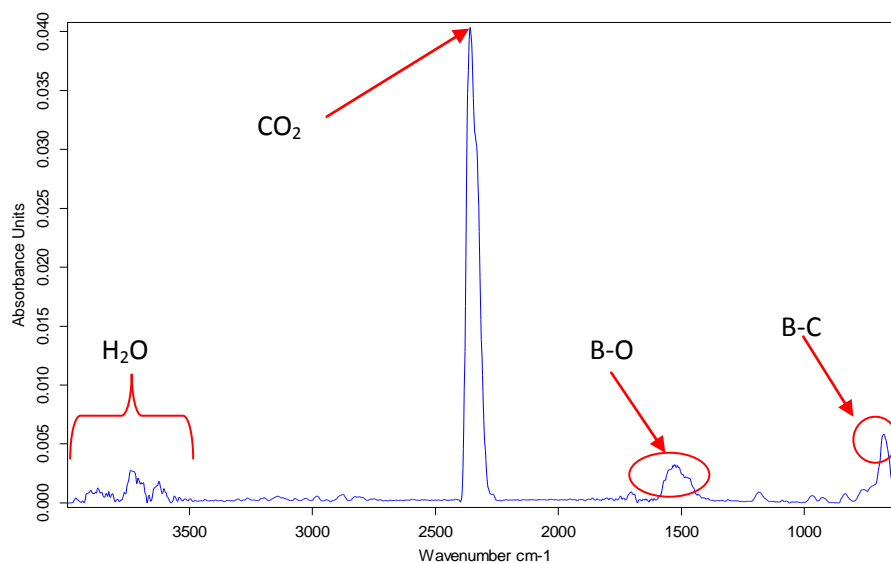
En la Figura 51 se observa el cambio en el espectro y la aparición de picos, aunque en principio diferentes a los observados en los carburos de boro de tamaño micrométrico.



**Figura 51:** Espectro de  $B_4C$  nanométrico. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y sin modificaciones.

- Tras realizar suavizado (Smooth) y modificación de línea base (Baseline):

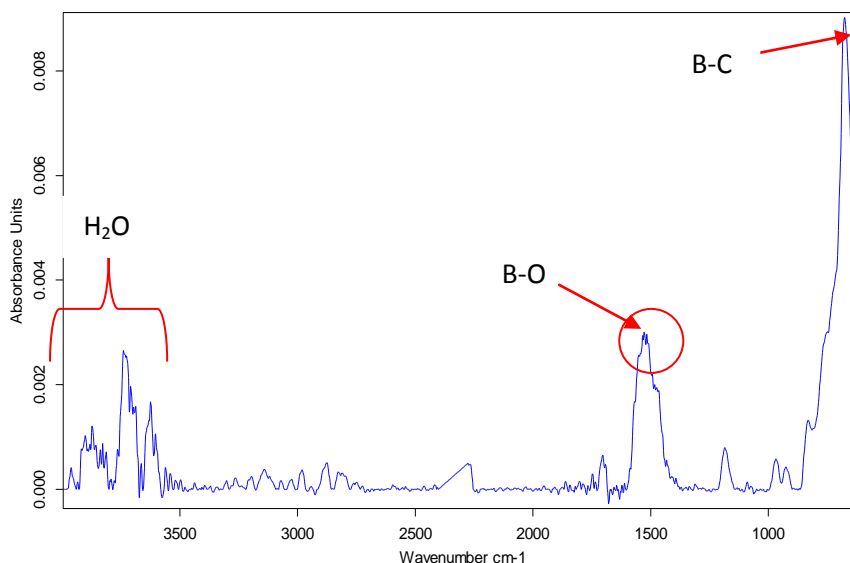
En este caso el pico del  $CO_2$  tiene absorbancia positiva y la intensidad de los otros picos es muy baja, como se puede observar en la Figura 52.



**Figura 52:** Espectro de  $B_4C$  nanométrico. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y modificado.

➤ Eliminando el pico de  $CO_2$ :

En el espectro definitivo de carburo de boro nanométrico (Figura 53), se aprecia que el pico del enlace B-C tiene menor a baja longitud que en las otras dos muestras. No debe resultar extraño pues este pico aparece en distintas franjas entre  $1240\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ , dependiendo de la composición y tamaño de grano de la muestra.



**Figura 53:** Espectro de  $B_4C$  nanométrico. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado, modificado y pico de  $CO_2$  eliminado.

En la Figura 54 se muestra la comparativa de los espectros de  $B_4C$  de distinta granulometría. Se puede apreciar que salen espectros semejantes en cuanto a la frecuencia de los picos, aunque tienen algunas diferencias en intensidad y forma. El espectro de  $B_4C$  de 7  $\mu m$  tiene los picos de mayor intensidad y la muestra de polvo nanométrico la de menor. Las diferencias entre los espectros pueden deberse a varias causas: el tamaño de la partícula, la composición de la muestra, parámetros instrumentales,...

Los picos fundamentales de los compuestos de boro que se podrían encontrar en el carburo de boro son:

B-C (vibración simétrica) en el intervalo  $1240-620\text{ cm}^{-1}$ . Corresponde una señal intensa, que tiene dos bandas cuando la sustitución es muy asimétrica. Este desdoblamiento aparece en todas las granulometrías

B-O (vibración simétrica) en el intervalo  $1380-1310\text{ cm}^{-1}$ . Señal muy intensa.

B-O (vibración simétrica) aproximadamente a  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Esta señal aparece en los haloboroxinos.

BO-H ((vibración simétrica) en el intervalo  $3300-3200\text{ cm}^{-1}$ . Banda muy ancha.

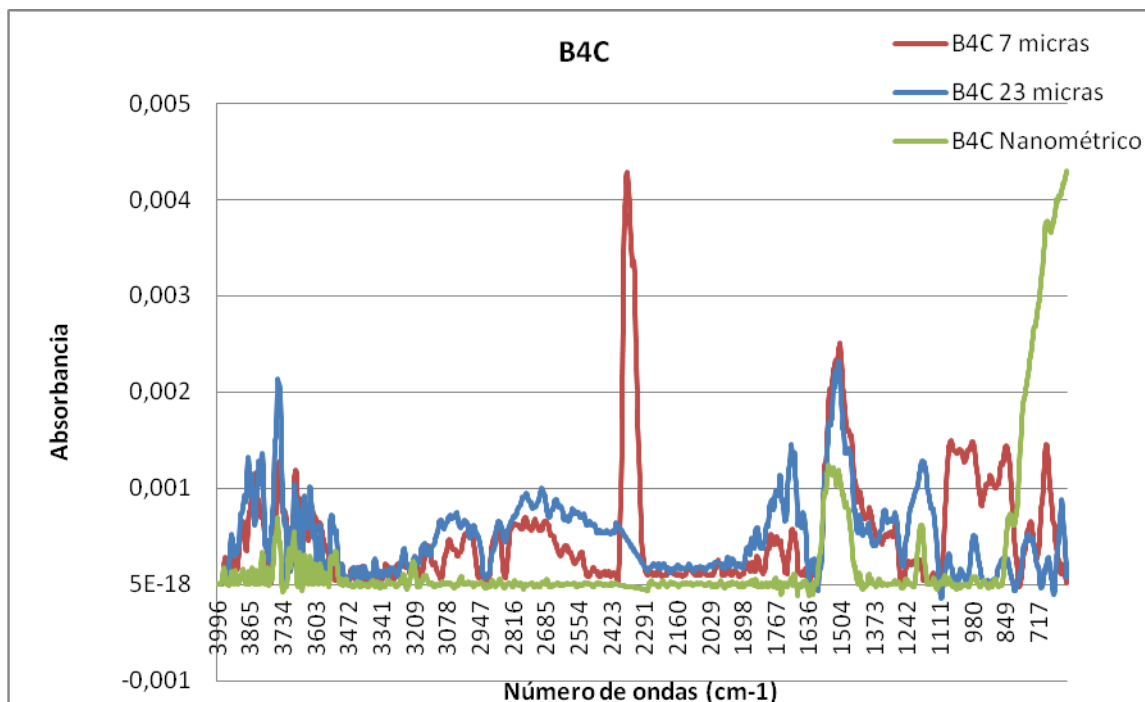
B-H (vibración simétrica) en el intervalo  $2640-2200\text{ cm}^{-1}$ . Señal intensa.

26 de abril de 2012

B-H...B (vibración simétrica) en el intervalo  $2200-1540\text{ cm}^{-1}$ . Aparece más de una banda.

Parece clara la presencia de agua en todos los carburos, independientemente de la granulometría, aunque es el  $23\text{ }\mu\text{m}$  en el que la banda entre  $3500 - 4000\text{ cm}^{-1}$  es más intensa. Además esta granulometría también presenta todos los demás picos, por lo que cabe esperar no solo la presencia de agua sino también cierta oxidación en estas partículas.

Sin embargo el carburo de  $7\text{ }\mu\text{m}$  contiene menos agua, aunque si presenta oxidación, ya que se observan bandas correspondientes a enlaces B-O.

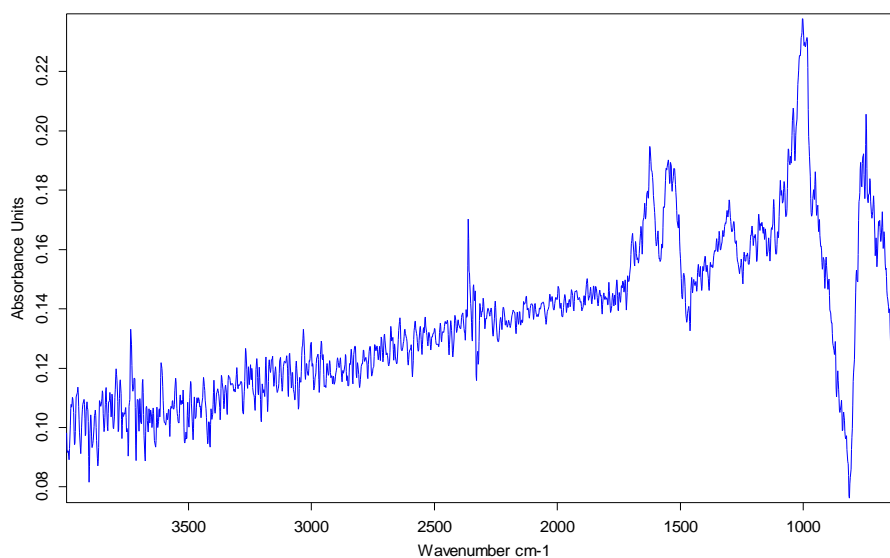


**Figura 54:** Comparación espectros  $B_4C$  de distintas granulometrías.

#### Polvo de Carburo de Silicio ( $SiC$ ) con granulometría de $10\text{ }\mu\text{m}$ :

- Señal de incidencia subóptima:

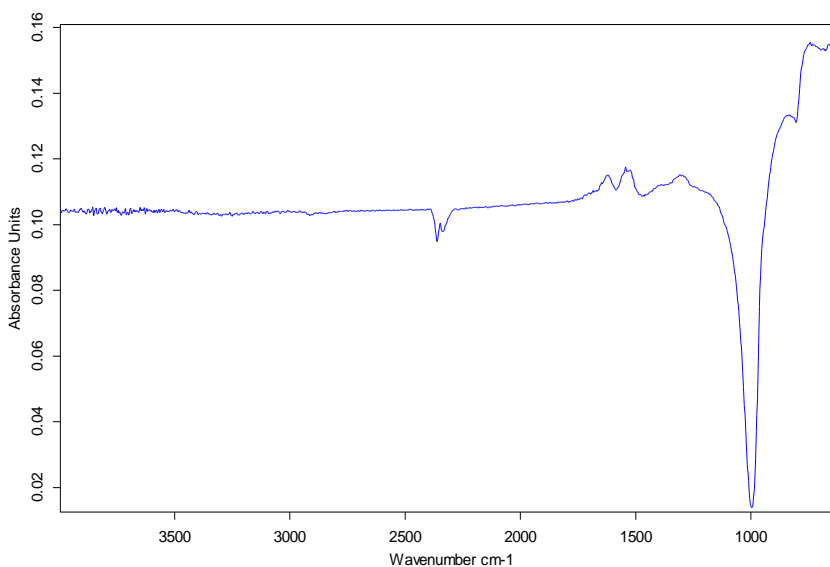
Con el accesorio de reflectancia difusa mal calibrado se obtiene un espectro como el de la Figura 55, en el cual no se aprecian bien los picos ya que se recibe con mucho ruido.



**Figura 55:** Espectro de SiC de 10  $\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa no calibrado y sin modificaciones.

➤ Señal de incidencia óptima:

Una vez calibrado el accesorio de reflectancia difusa se obtienen picos más claros (Figura 56).

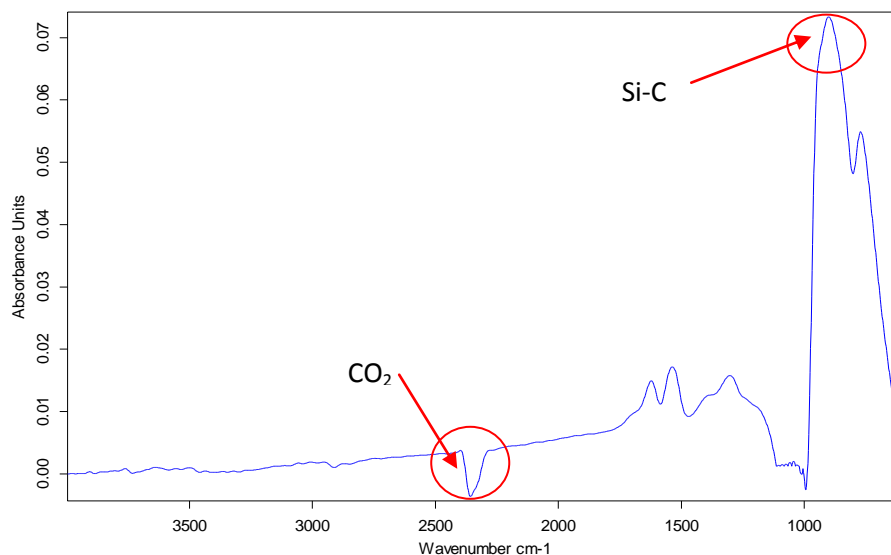


**Figura 56:** Espectro de SiC de 10  $\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y sin modificaciones.

➤ Tras realizar suavizado (Smooth) y modificación de línea base (Baseline):

26 de abril de 2012

Una vez se han realizado las correcciones se obtiene el espectro de la Figura 57. En él se aprecia claramente el pico de la vibración simétrica del enlace Si-C en torno a  $850\text{ cm}^{-1}$ .



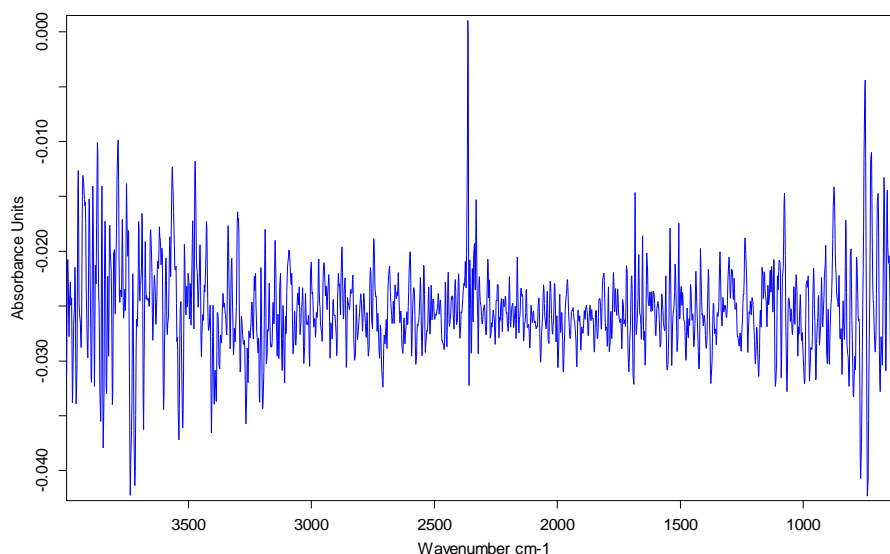
**Figura 57:** Espectro de SiC de  $10\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y modificado.

#### Polvo de Carburo de Silicio (SiC) nanométrico:

- Señal de incidencia subóptima:

En la Figura 58 se observa un espectro con escasa resolución. Esto se debe a la falta de ajuste del accesorio de reflectancia difusa y también a que se trata de una muestra de tamaño nanométrico.

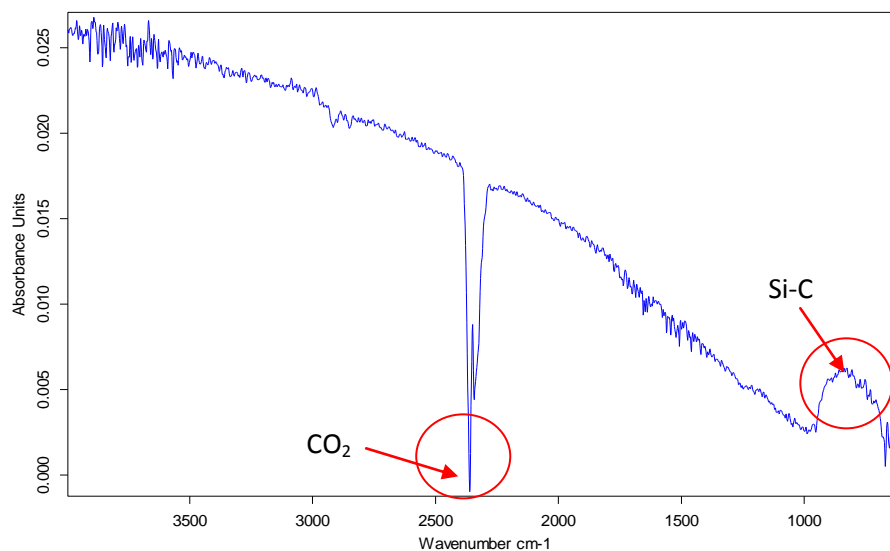




**Figura 58:** Espectro de SiC nanométrico. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa no calibrado y sin modificaciones.

➤ Señal de incidencia óptima:

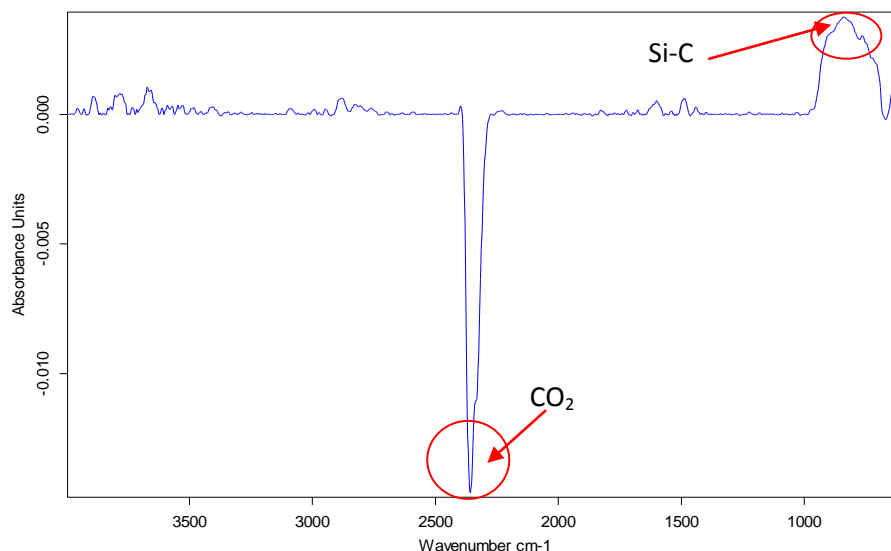
Una vez calibrado el accesorio de reflectancia difusa se obtiene un espectro más nítido. Se aprecia un pico de CO<sub>2</sub> en la franja entre 2000-2500 cm<sup>-1</sup> y ligeramente el pico de SiC en 850 cm<sup>-1</sup>. Las diferencias con la Figura 56 y la Figura 59 se deben al tamaño de partícula de las muestras.



**Figura 59:** Espectro de SiC nanométrico. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y sin modificaciones.

- Tras realizar suavizado (Smooth) y modificación de línea base (Baseline):

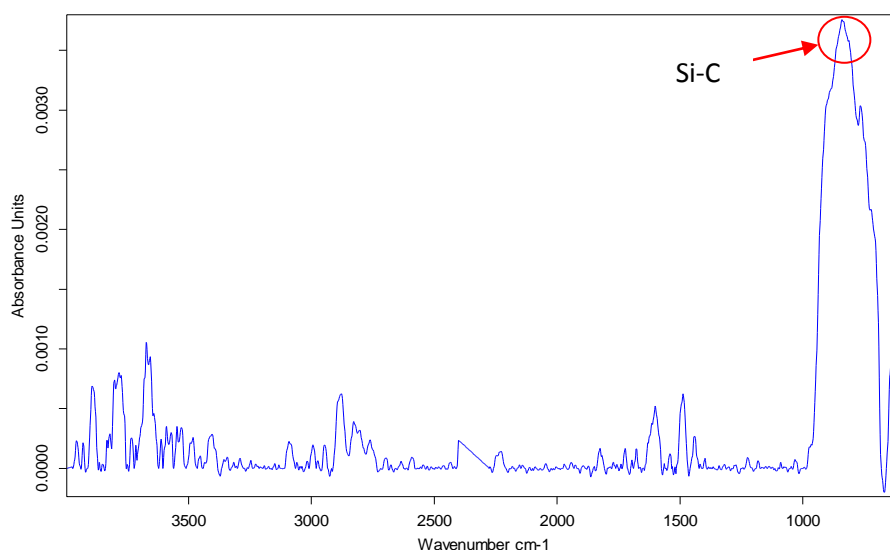
Realizadas las correcciones en la Figura 60, hace que se aprecie mejor el pico de SiC, aunque en comparación con el espectro del carburo de silicio de 10  $\mu\text{m}$ , tiene los picos menos claros y con menor señal de incidencia.



**Figura 60:** Espectro de SiC nanométrico. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y modificado.

- Eliminando el pico de CO<sub>2</sub>:

Si se elimina el pico de CO<sub>2</sub> (Figura 61), obtenemos el espectro definitivo. Las muestras de polvo nanométrico arrojan resultados mucho peores que los otros tipos de muestras, tal y como se apreciará en la comparativa de la Figura 62 y como pudo comprobarse en para las muestras de B<sub>4</sub>C. Pese a tener menor intensidad de señal, sigue apreciándose el pico de Si-C con claridad.

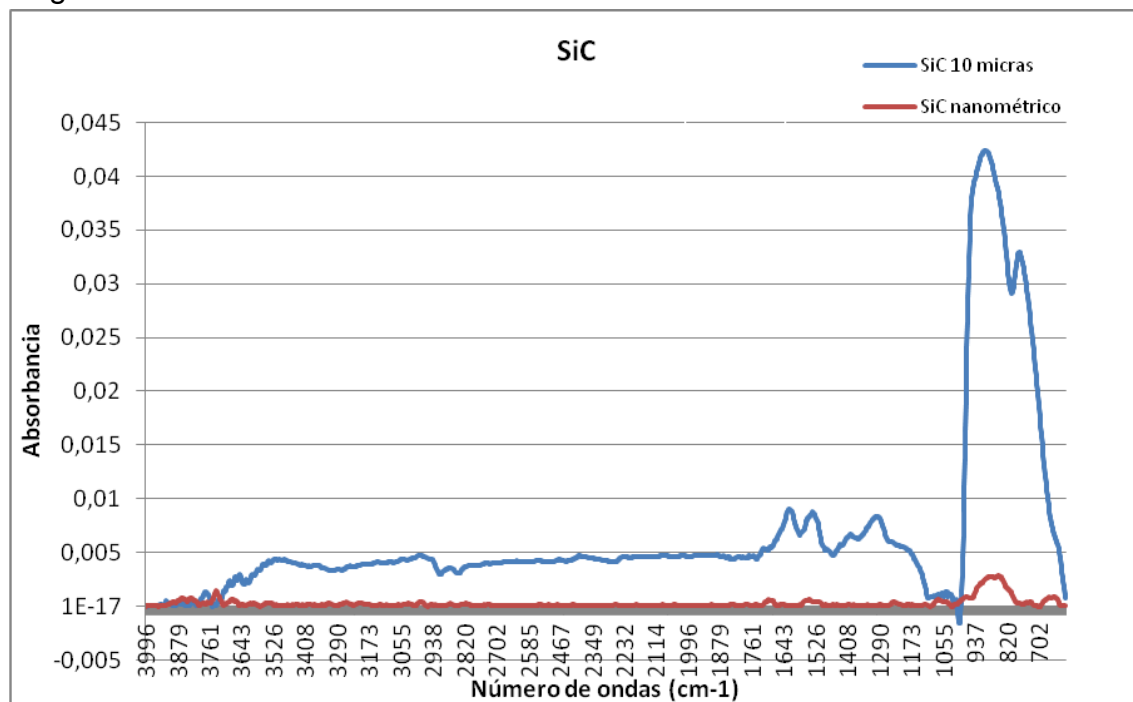


**Figura 61:** Espectro de SiC nanométrico. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado, modificado y pico de CO<sub>2</sub> eliminado.

Si se analizan las diferencias entre los espectros obtenidos para las muestras de SiC de 10  $\mu\text{m}$  y SiC nanométrico se observa que existe una gran diferencia entre ambos (Figura 62). En la muestra de polvo nanométrico los picos tienen mucha menos intensidad. Lo mismo ocurría para las muestras de B<sub>4</sub>C. Este resultado lleva a pensar que el método de reflectancia difusa puede no ser el más adecuado para analizar muestras de tamaño de partícula nanométrico.

El pico más característico en el SiC es que se encuentra aproximadamente a 850  $\text{cm}^{-1}$ , este pico corresponde a la vibración simétrica del enlace Si-C. El resto de bandas que aparecen con mayor intensidad en el carburo de 10  $\mu\text{m}$  corresponden a diferentes tipos de enlaces Si-N, cuyo intervalo va desde 1250-830  $\text{cm}^{-1}$  y enlaces Si-H de intensidad media en el intervalo 2250-2090  $\text{cm}^{-1}$ . Por la anchura de las bandas y la poca intensidad estos picos son de difícil

asignación.



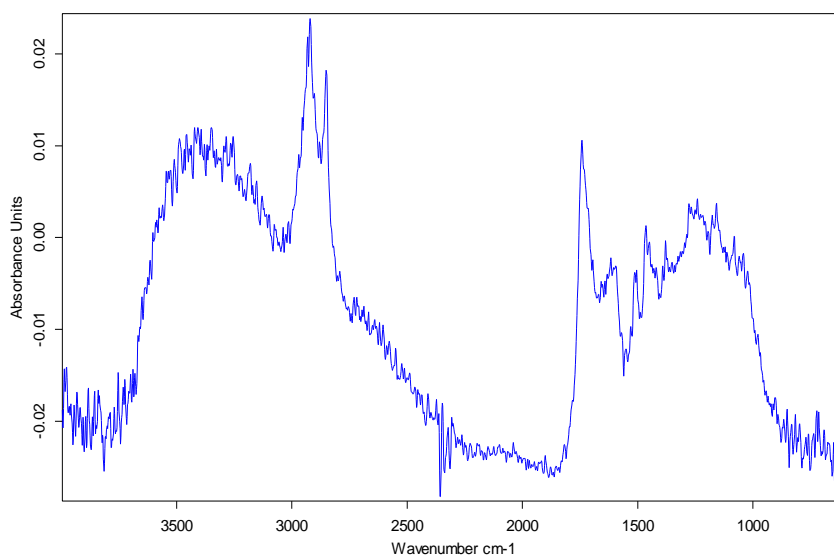
**Figura 62:** Comparativa de los espectros de SiC con distinta granulometría.

Polvo de polvo de corcho con granulometría de 53  $\mu\text{m}$ :

➤ Señal de incidencia subóptima:

En la Figura 63 se aprecian picos aunque en el espectro se observa el ruido producido por una mala calibración del espectrómetro.

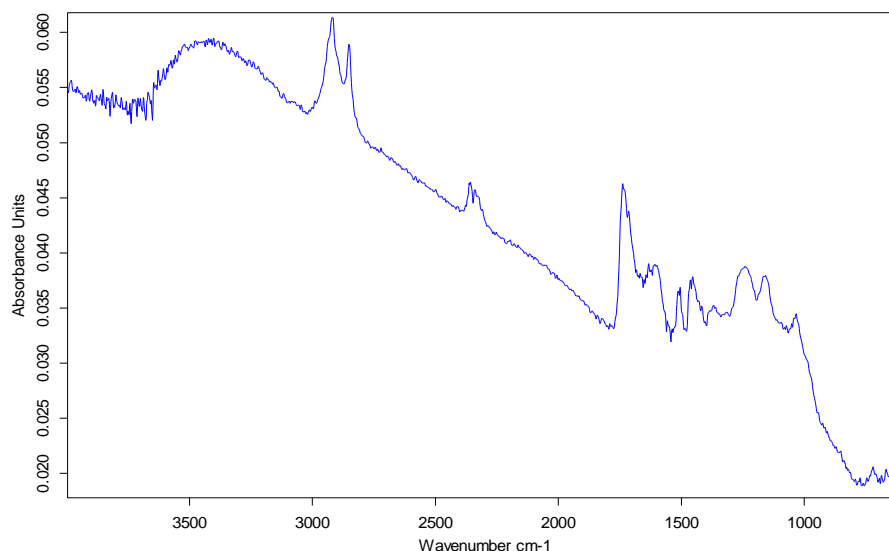
26 de abril de 2012



**Figura 63:** Espectro de polvo de corcho de 53  $\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa no calibrado y sin modificaciones.

➤ Señal de incidencia óptima:

Una vez calibrado el espectro de reflectancia difusa y repitiéndose el ensayo se obtiene el espectro de la Figura 64. Se ha eliminado el ruido y los picos se aprecian mejor.



**Figura 64:** Espectro de polvo de corcho de 53  $\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y sin modificaciones.

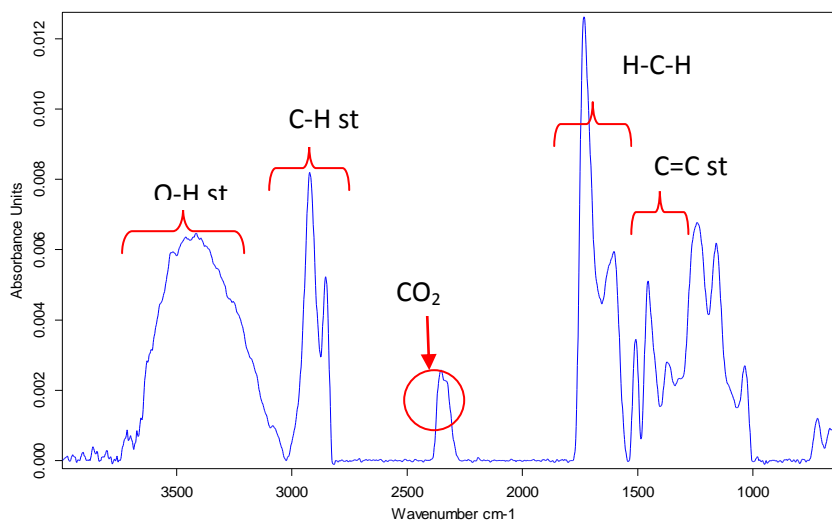
➤ Tras realizar suavizado (Smooth) y modificación de línea base (Baseline):

Una vez realizadas las modificaciones se obtiene el espectro definitivo de la Figura 65. El estudio de la composición química del corcho comenzó a finales del siglo dieciocho y continuó con diversos intentos de fraccionar y caracterizar las sustancias presentes, hasta que, a partir de 1960 diversas fracciones del corcho fueron separadas y cuantificadas.

Fue el investigador Guillermonat, quien obtuvo los siguientes compuestos y sus proporciones:

Suberina: 45%  
Lignina: 27%  
Polisacáridos, celulosa: 12%  
Taninos: 6%  
Ceras: 5%  
Otros (minerales, agua, glicerina, etc): 5%

Con tantos compuestos orgánicos es difícil asignar bandas, ya que se superponen unas a otras. Se ha indicado alguno de los picos más importantes.



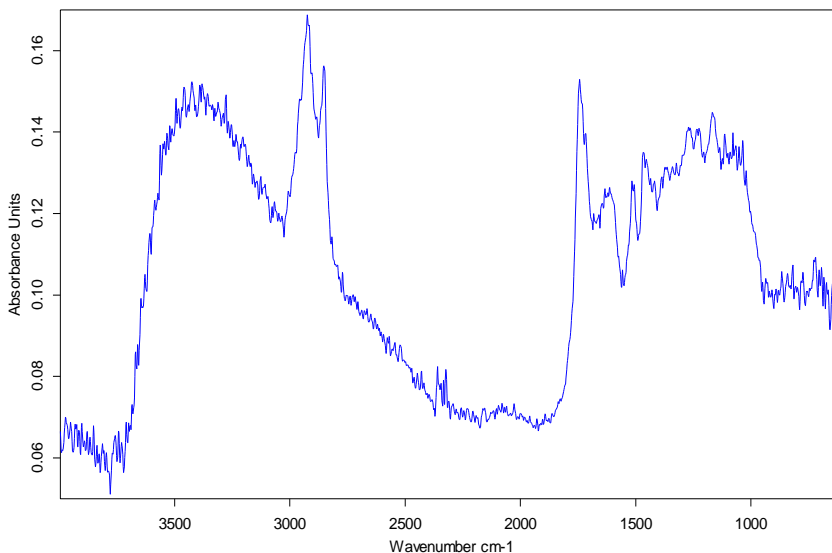
**Figura 65:** Espectro de polvo de corcho de 53  $\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y modificado.

Polvo de polvo de corcho con granulometría de 250  $\mu\text{m}$ :

- Señal de incidencia subóptima:

26 de abril de 2012

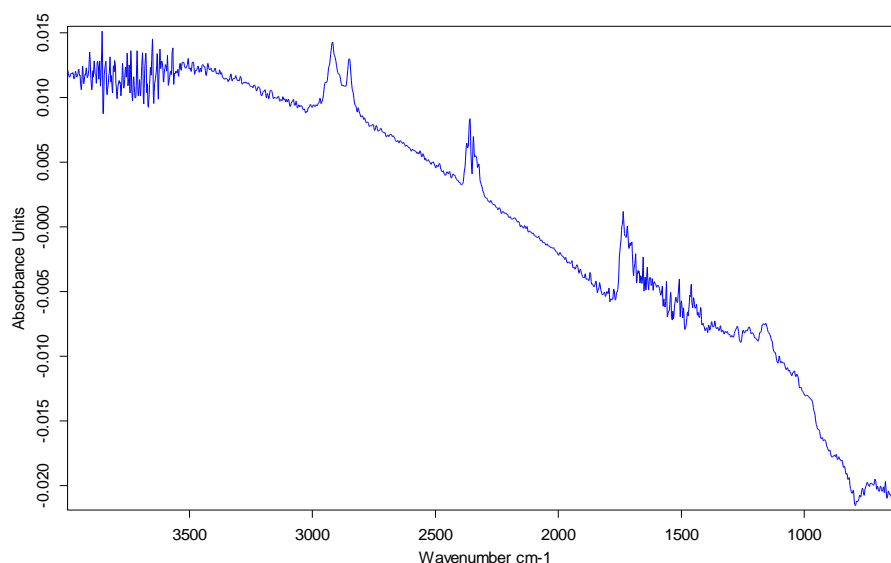
En el espectro de la Figura 66 se vuelven a apreciar picos difuminados por el ruido producido por la falta de calibración del accesorio de reflectancia difusa.



**Figura 66:** Espectro de polvo de corcho de 250µm. Ensayo con accesorio de reflectancia difusa no calibrado y sin modificaciones.

➤ Señal de incidencia óptima:

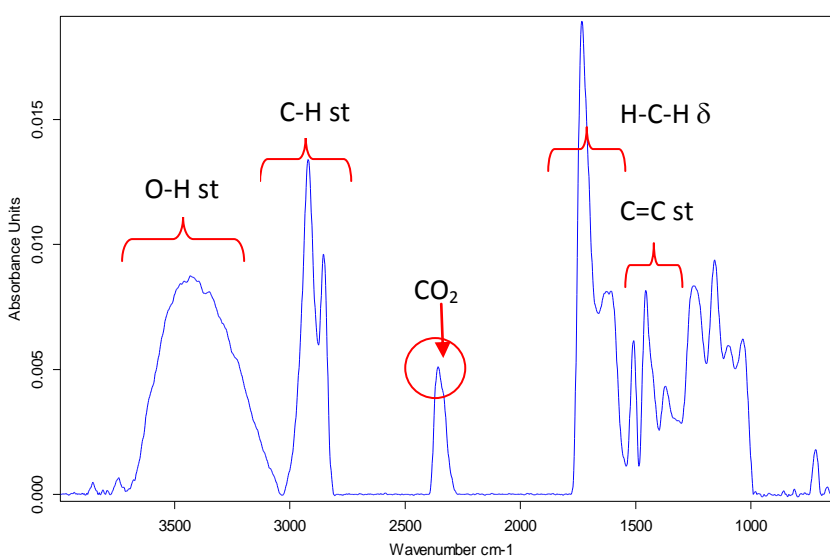
Si se repite el ensayo calibrando la señal de incidencia obtenemos el espectro de la Figura 67.



**Figura 67:** Espectro de polvo de corcho de 250  $\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y sin modificaciones.

- Tras realizar suavizado (Smooth) y modificación de línea base (Baseline):

Una vez realizadas las modificaciones sobre el espectro de la Figura 67 obtenemos el espectro de la Figura 68. Como hicimos en la Figura 65, resaltamos los picos más relevantes debido a la dificultad de caracterizar el corcho.

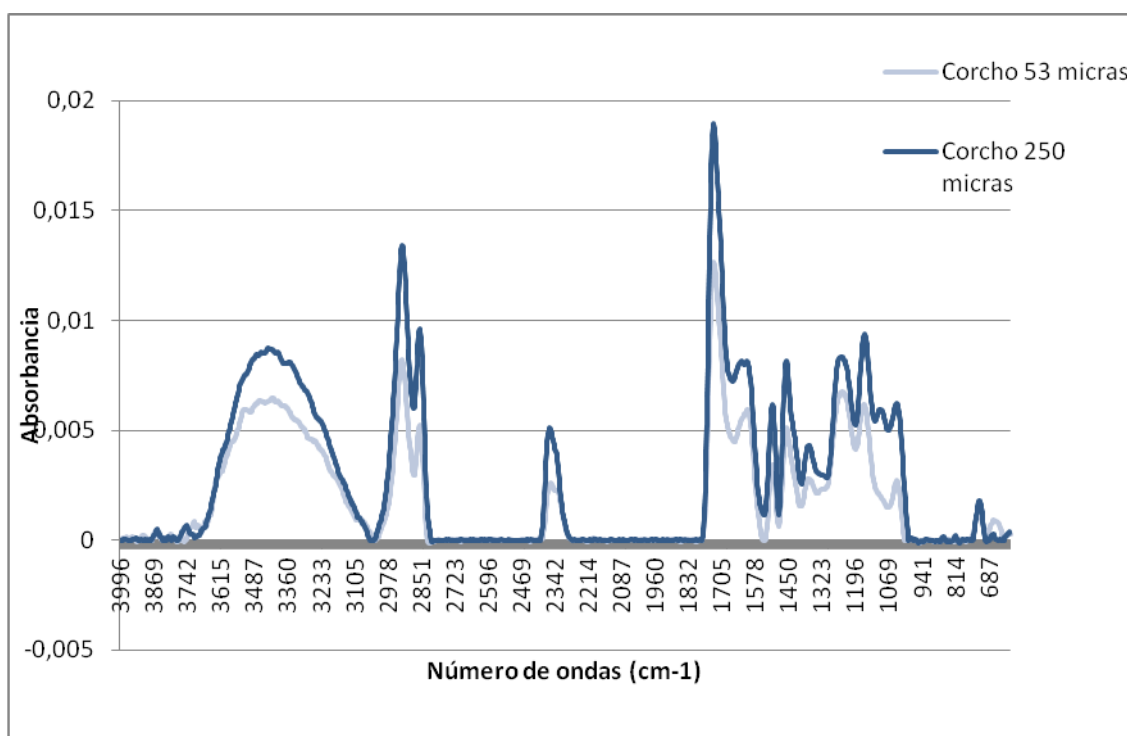


**Figura 68:** Espectro de polvo de corcho de 250  $\mu\text{m}$ . Ensayo con accesorio de reflectancia difusa calibrado y modificado.



Si se comparan los resultados obtenidos para los dos tipos de corcho, se observa que se obtienen espectros muy parecidos en frecuencia, intensidad y forma. Se observa que los de tamaño de grano de 250  $\mu\text{m}$  tienen picos más claros (Figura 69).

La asignación de bandas en este caso es igual para las dos granulometrías no encontrando diferencias significativas. La región entre 3650-3100  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace O-H st de intensidad variable, que se debe al agua absorbida en el corcho. La presencia de bandas en el intervalo 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar al enlace C-H st de compuestos alicíclicos y también estaría de acuerdo con enlaces H-C-H  $\delta$  y C=C st en las regiones 1470-1430 y 1780-1610  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Aunque también estaría de acuerdo con compuestos heteroaromáticos, ya que hay gran cantidad de bandas en la región 1800-950  $\text{cm}^{-1}$ , donde también se encuentran las vibraciones C-H  $\delta$ , C-O-C st y las vibraciones de esqueleto de estos compuestos.



**Figura 69:** Comparativa de los espectros de corcho con distinta granulometría.

En los ensayos de pastillas abrasivas se obtuvieron los siguientes espectros:

Resina Epoxi:



26 de abril de 2012

Como se explicó en la parte experimental, este tipo de ensayo se utiliza para frotar muestras sólidas y con las partículas que quedan impregnadas en las pastillas abrasivas se realiza el ensayo. Al intentar realizar este tipo de ensayo con las anteriores muestras de polvo cerámico, los resultados que se obtuvieron no fueron satisfactorios. Se planteó la posibilidad de intentarlo con partículas sólidas y el resultado fue muy positivo. En la Figura 70 y Figura 71 se muestran los espectros que se obtuvieron con este tipo de ensayos después de realizar las modificaciones correspondientes. A continuación se incluye una tabla donde se describen los picos más importantes de la resina estudiada (Tabla 4).

**Tabla 4:** *Bandas más característicos de la resina estudiada.*

| Wavenumbers (cm <sup>-1</sup> ) | Asignation   |
|---------------------------------|--|
| 3512                            | -OH st   |
| 3050                            | ArC-H st, C-H st oxirano                                     |
| 2957-2927-2865                  | -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> - st                     |
| 2059-1889                       | ArC-C armonics   |
| 1720                            | C=O st   |
| 1607                            | ArC-C  |
| 1504                            | ArC-C  |
| 1458                            | -CH <sub>3</sub> δ as, -CH <sub>2</sub> - δ                  |
| 1288                            | C-O-C st as, oxirano   |
| 1242                            | ArC-O-C-al st as   |
| 1186                            | ArC-H δ ip   |
| 1119                            | C-OH st  |
| 1073                            | ArC-H δ ip   |
| 1035                            | ArC-O-C-al st s  |
| 915                             | C-O-C st s, oxirano  |
| 826                             | ArC-H δ oop  |
| 749                             | -CH <sub>2</sub> γ, for C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -C |

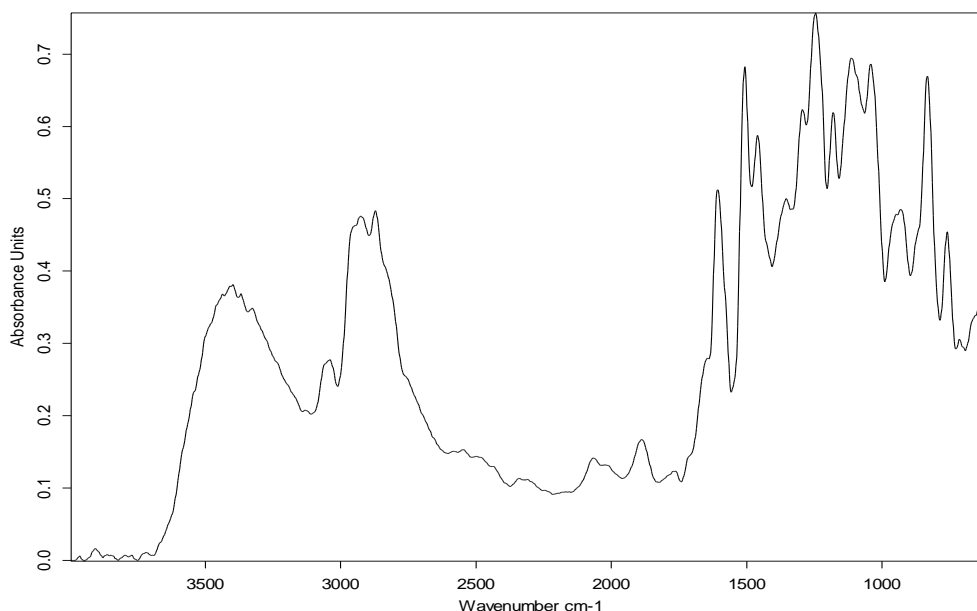


26 de abril de 2012

|  |      |
|--|------|
|  | n <4 |
|--|------|

st: stretching, Ar: aromatic,  $\delta$ : bending, s: symmetric, as: asymmetric,

al: aliphatic, ip : in plane, oop: out of plane bending,  $\gamma$ : skeleton vibrations, n: number of CH<sub>2</sub> groups

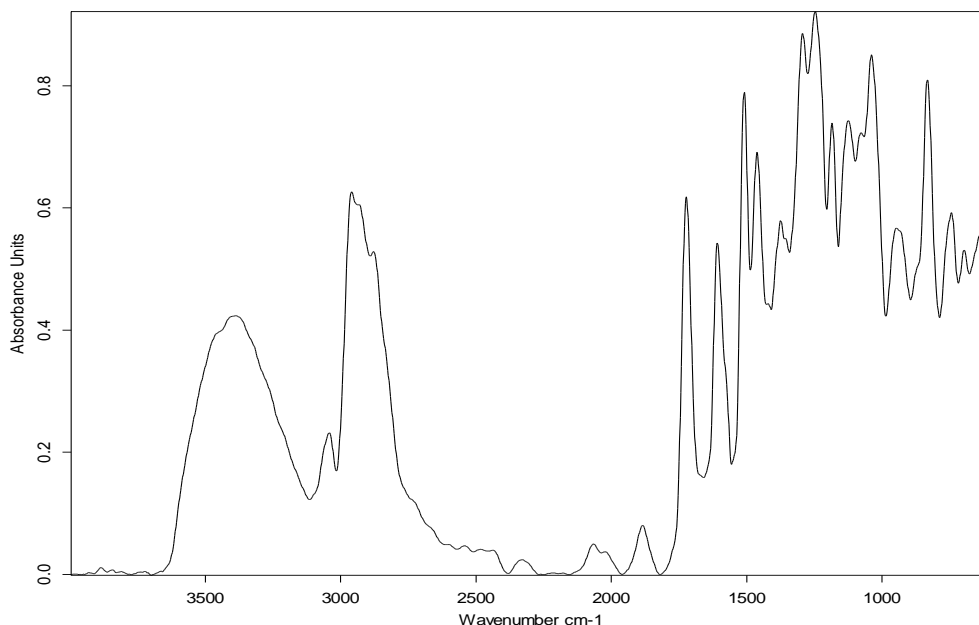


**Figura 70:** Espectro de resina epoxi obtenido mediante preparación por pastillas abrasivas.

### Resina epoxi con Si:

El espectro de la Figura 71 es similar al de la Figura 70. El contenido de Si se aprecia en la banda en 1000-1500 cm<sup>-1</sup> donde aparecen más picos.

26 de abril de 2012



**Figura 71:** Espectro de resina epoxi con Si obtenido mediante preparación por pastillas abrasivas.

## 6.2.- Variaciones en los ensayos

A continuación se van a tratar las desviaciones que se producen en los espectros al producirse variaciones en la preparación de las muestras o en los ajustes de los ensayos. En las gráficas siguientes, expresadas en longitud de onda  $\text{cm}^{-1}$  frente a absorbancia quedarán reflejadas las variaciones existentes al realizarse estas modificaciones. Estas serán: cambio del número de registros en los ensayos ( $n^\circ$  de scans), mezcla de la muestra con KBr o la mezcla sola, cambio del accesorio de reflectancia difusa por otro de reflectancia atenuada.

### Polvo de Carburo de Boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ) con granulometría de $7\mu\text{m}$ :

En la Figura 72 se aprecian las desviaciones que se producen al variar los ensayos en las muestras de  $\text{B}_4\text{C}$  de  $7\mu\text{m}$ . Los ensayos hechos con el método de reflectancia difusa arrojan resultados parecidos, mientras que el método de reflectancia total atenuada tiene los picos menos definidos aunque con mayor intensidad. El ensayo que arroja el espectro más claro es el del método de reflectancia difusa con 32 scans y la muestra sola.

26 de abril de 2012

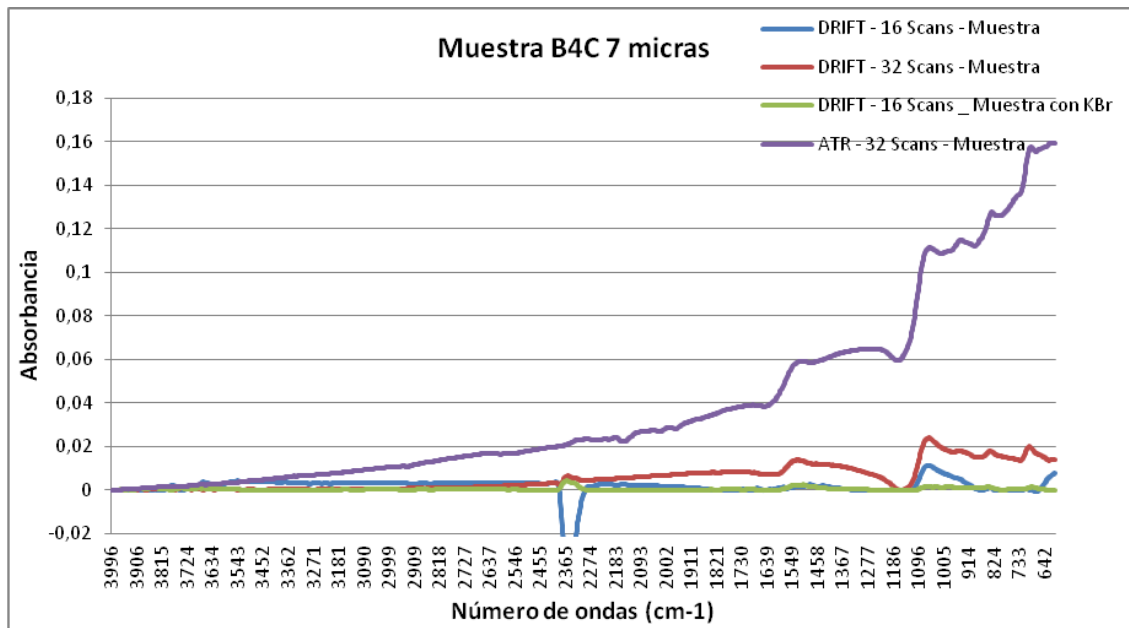


Figura 72: Desviaciones producidas en el espectro de  $B_4C$  de  $7\mu m$ .

Polvo de Carburo de Boro ( $B_4C$ ) con granulometría de  $23\mu m$ :

En la Figura 73 se observan las desviaciones producidas al variar los ensayos en las muestras de  $B_4C$  de  $23\mu m$ . En este caso, los ensayos que arrojaron mejores resultados fueron los del método de reflectancia difusa con 16 scans y la muestra mezclada con KBr. El método ATR no dio buenos espectros para este tipo de muestra.

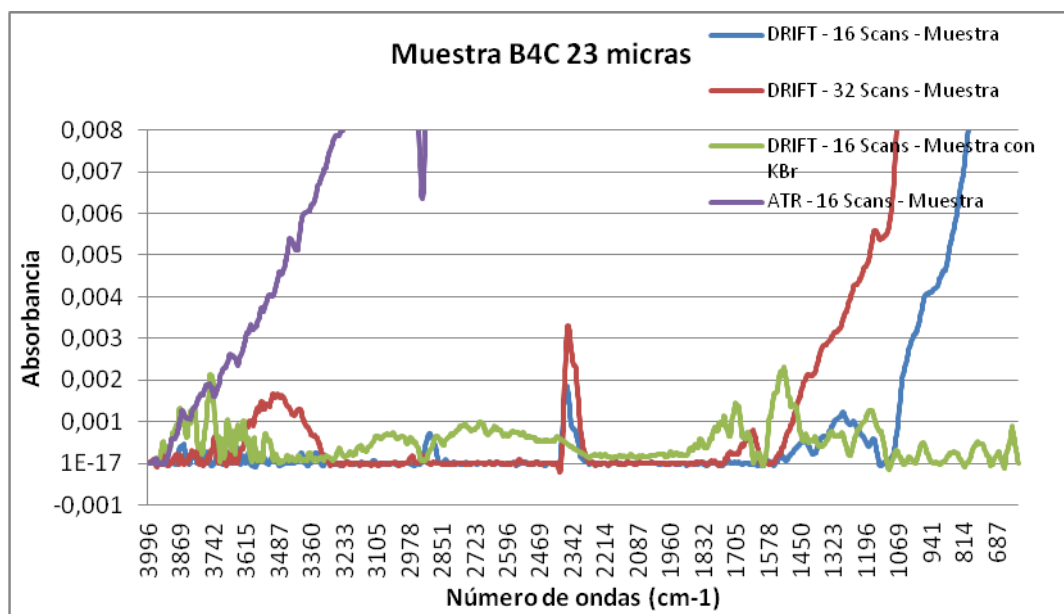
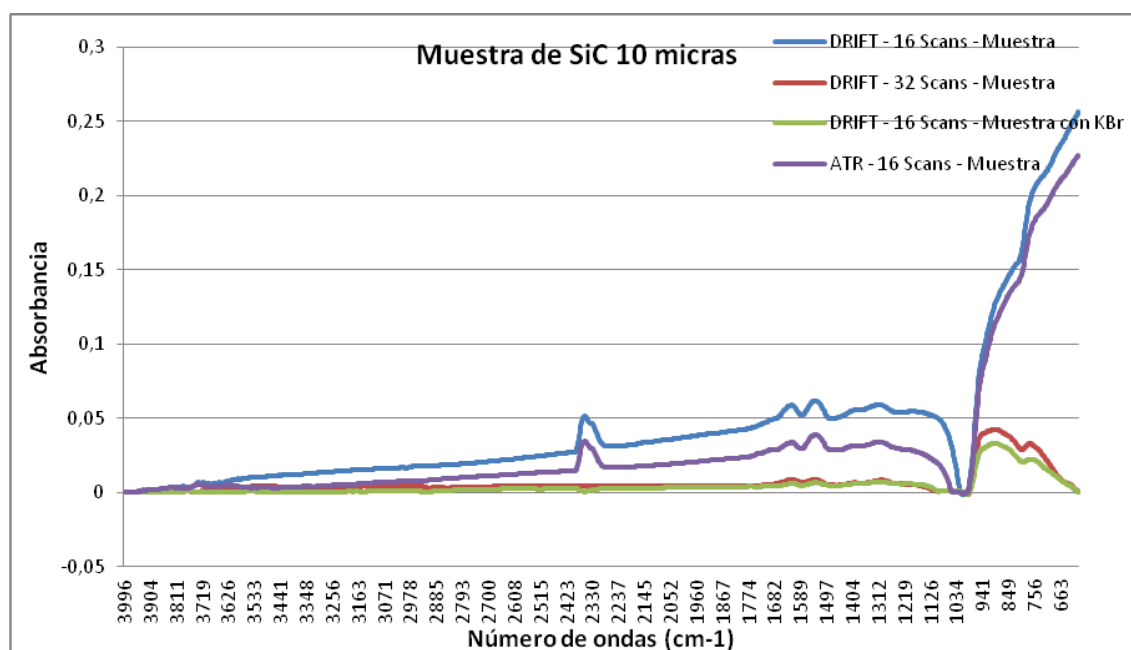


Figura 73: Desviaciones producidas en el espectro de  $B_4C$  de  $23\mu m$ .

### Polvo de Carburo de Silicio (SiC) con granulometría de 10 $\mu$ m:

En la Figura 74 se observan las desviaciones producidas al variar los ensayos en las muestras de SiC de 10  $\mu$ m. Para esta muestra, el ensayo que arrojó mejores resultados fue el del método DRIFT de 16 scans y la muestra sola. Para este tipo de muestra, es el ensayo óptimo. Puede apreciarse que el pico de Si-C en torno a 850  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia con mayor nitidez en los ensayos DRIFT de 16 scans, para el ensayo DRIFT de 32 scans y el ATR de 16 scans se pierde resolución.

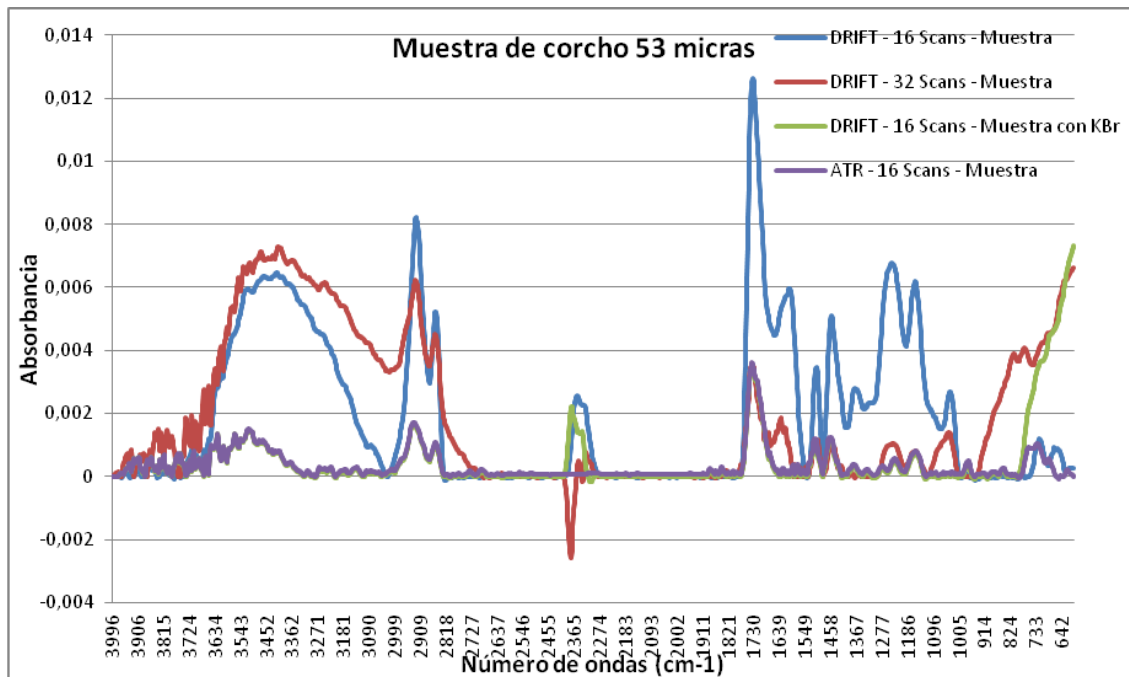


**Figura 74:** Desviaciones producidas en el espectro de SiC de 10 $\mu$ m.

### Polvo de corcho con granulometría de 53 $\mu$ m:

En la Figura 75 se observan las desviaciones producidas al variar los ensayos en las muestras de Corcho de 53  $\mu$ m. Los resultados son bastante similares, cabe destacar la variación del pico de CO<sub>2</sub> de absorbancia negativa para el ensayo DRIFT de 32 scans y que el mejor ensayo volvió a ser el del método DRIFT de 16 scans con la muestra sola. El ensayo de ATR es el que peores resultados arroja siendo los picos mostrados los de señal más débil.

26 de abril de 2012

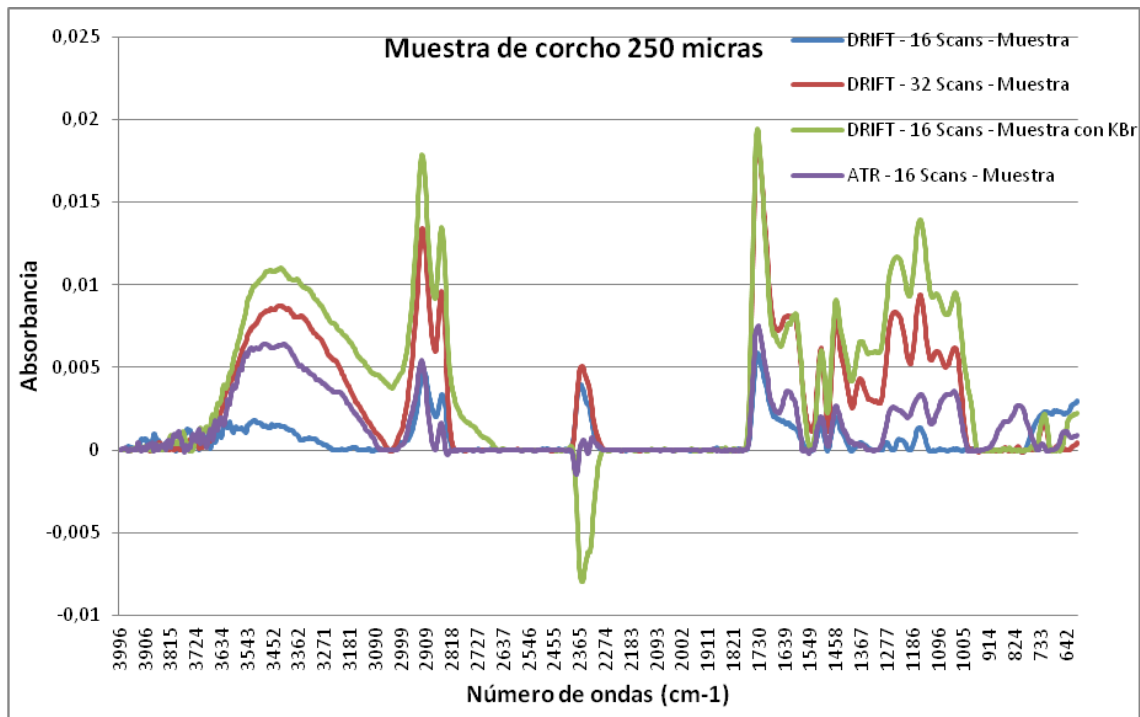


**Figura 75:** Desviaciones producidas en el espectro de corcho de 53  $\mu\text{m}$ .

#### Polvo de corcho con granulometría de 250 $\mu\text{m}$ :

En la Figura 76 se observan las desviaciones producidas al variar los ensayos en las muestras de Corcho de 250  $\mu\text{m}$ . Al igual que con el corcho de 53  $\mu\text{m}$ , se obtienen espectros con pocas diferencias. En este caso, el ensayo DRIFT con 16 scans y muestra con KBr fue el que mejores espectros arrojó, pero cabe destacar que el pico de  $\text{CO}_2$  sale con absorbancia negativa. El ensayo DRIFT de 16 scans da un espectro con baja intensidad de señal. Lo más probable es que sea debido a una mala preparación de la muestra o a un error a la hora de tomar los datos.

26 de abril de 2012



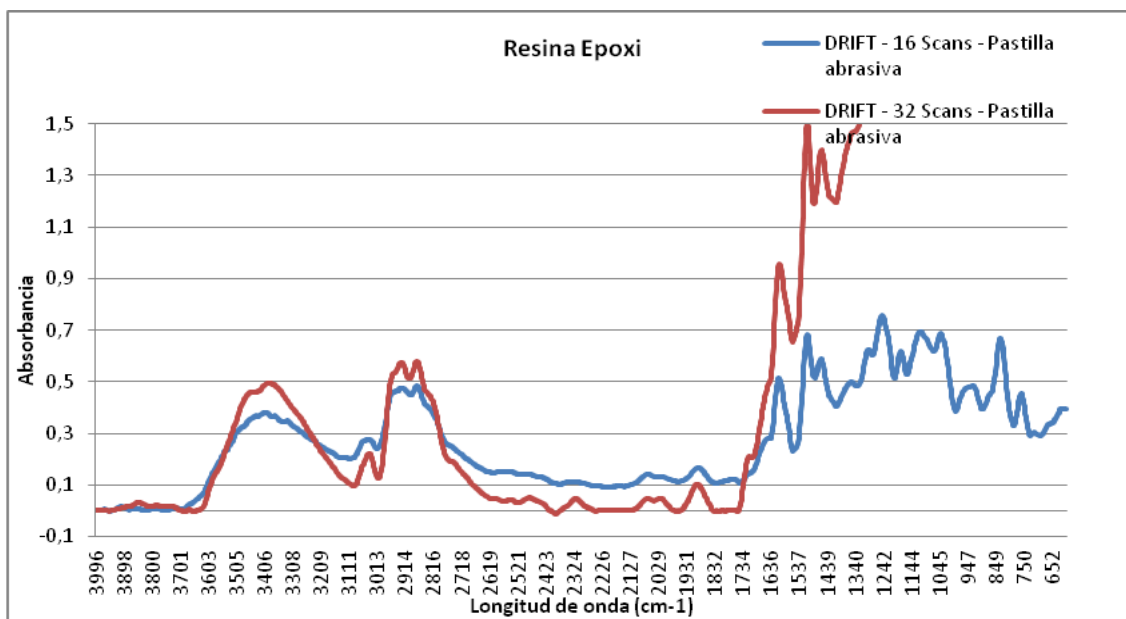
**Figura 76:** Desviaciones producidas en el espectro de corcho de 250  $\mu\text{m}$ .

### Resina epoxi:

En la Figura 77 se ven las desviaciones producidas al realizar el ensayo de la resina epoxi con pastillas abrasivas. Al tratarse de una muestra sólida, sólo es posible modificar el nº de scans para estudiar las variaciones. Al tratarse de un compuesto más complicado, el análisis de la muestra utilizando 32 scans de barrido arroja mejores resultados, con más picos y más intensos.



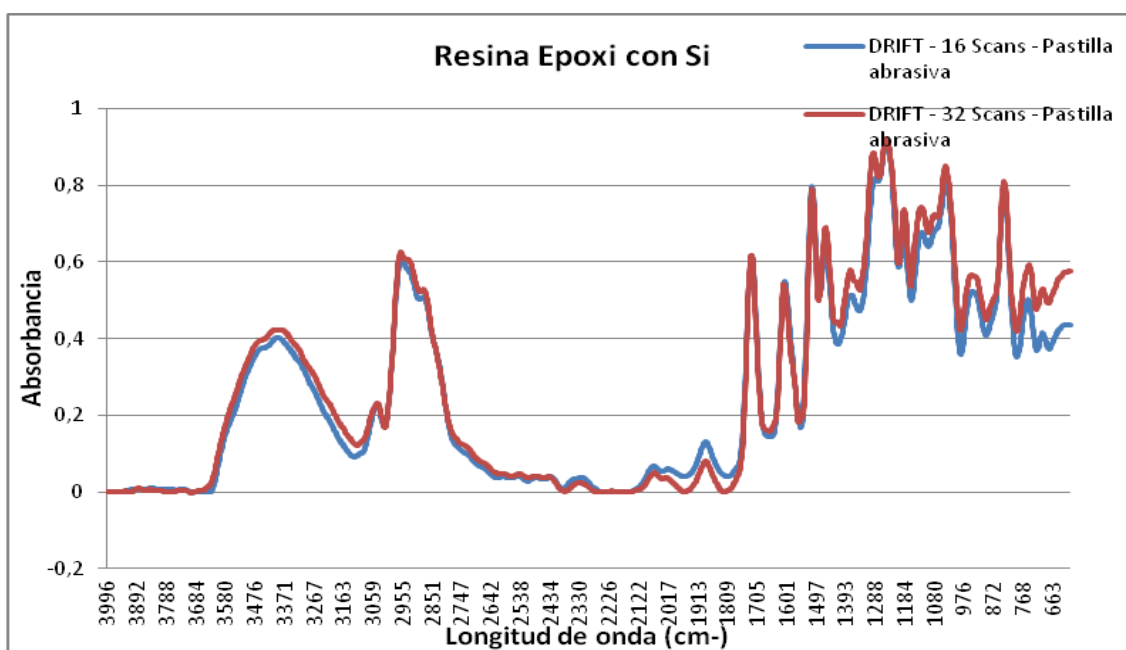
26 de abril de 2012



**Figura 77:** Desviaciones producidas en el espectro de resina epoxi.

### Resina epoxi con Si:

En la Figura 78 se ven las desviaciones producidas al realizar el ensayo de la resina epoxi con Si por el método DRIFT con pastillas abrasivas. Al igual que con la resina epoxi sólo podremos modificar el número de scans. Se observan espectros muy parecidos, con picos similares en intensidad, forma y frecuencia. Si acaso, se sigue apreciando un poco mejor el ensayo de 32 scans.



**Figura 78:** Desviaciones producidas en el espectro de resina epoxi con Si.



## 7.- CONCLUSIONES

A continuación se expondrán las conclusiones que se han obtenido al realizar los ensayos y analizar los resultados y las desviaciones que se vieron en el apartado anterior.

La primera y principal conclusión que se puede observar es que el método de reflectancia difusa ofrece buenos resultados para caracterizar muestras de polvo cerámico. En los espectros incluidos en este proyecto se pueden apreciar con gran nitidez, no resultando difícil su identificación. Se aprecia también que es un método mucho más apropiado para este tipo de análisis que el método de reflectancia total atenuada, cuyos picos en los espectros tienen menor intensidad.

Otro de los aspectos a destacar es que los espectros obtenidos para muestras con tamaño de grano nanométrico presentan picos muy débiles en intensidad respecto a los de tamaño de mayor tamaño. Pese a este hecho, los resultados siguen resultando positivos y se puede asegurar que el método de reflectancia difusa es una herramienta adecuada para la caracterización de este tipo de muestras.

En cuanto a las desviaciones que se producen al variar la preparación de la muestra o los parámetros de ensayo, se puede resaltar que para muestras sencillas como el SiC es aconsejable utilizar menos registros (16 scans) y elaboración mínima de la muestra sin usar KBr. Para muestras más complejas como el corcho, será recomendable establecer más registros (32 scans) y también se obtienen mejores espectros mezclando la muestra con KBr. En cualquier caso, la preparación de las muestras es mínima y resulta una ventaja respecto a otros métodos de caracterización de muestras. Como se pudo comprobar en el apartado anterior, lo más importante a la hora de realizar ensayos es que la señal de incidencia sea la adecuada. En los primeros ensayos que se realizaron y que no han sido incluidos en este proyecto, se sacrificó señal de incidencia por tener una incidencia del haz más directa, lo que iba contra los principios de la reflectancia. Los resultados obtenidos fueron espectros con ruido y sin poder identificarse los picos. Tras calibrar la señal de incidencia, de forma que el rayo incidiera no tan directamente sobre la muestra se obtuvieron los espectros óptimos.

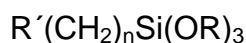
Para terminar con este apartado de conclusiones, destacar que se obtuvieron resultados muy positivos para el análisis de resinas gracias a las pastillas abrasivas con las que se puede frotar muestras sólidas para poder caracterizarlas.



## 8.- LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

1. A la vista de los resultados expuestos, podemos afirmar que sería muy interesante usar el espectrómetro por Transformada de Fourier con accesorio de reflectancia difusa para analizar muestras de polvo cerámico como herramienta para otros estudios. Por ejemplo, se podrían realizar ensayos sobre partículas nanométricas silanizadas de carburo de silicio o de carburo de boro, que luego se pueden utilizar en la fabricación de materiales compuestos [13].

Un silano es un agente de acoplamiento que se utiliza para conseguir adhesión entre adhesivos y adherentes. Actualmente se está investigando en muchos campos sobre su comportamiento y cada vez son más utilizados. Normalmente se encuentran en estado no hidrolizado, pero en la mayoría de los casos es necesaria su hidrólisis para que sean efectivos. Antes de cualquier reacción presentan la forma:



Donde R' es típicamente un grupo funcional orgánico y OR es un grupo alquilo hidrolizable. La parte orgánica se une con la resina del adhesivo y el resto del silano forma enlaces con la superficie inorgánica. Como resultado en la interfaz se genera un puente químico entre las dos partes. Tiene como ventaja que se crea una barrera que previene de la entrada de agua en la unión y además se produce una transferencia de tensión desde la matriz hasta el sustrato orgánico mejorando la superficie de la unión.

El estudio de la silanización de partículas nanométricas de carburo de boro o carburo de silicio para adherirse a una matriz de resina epoxi puede dar lugar a un estudio reseñable del comportamiento mecánico de dichas muestras. Para ello, puede resultar muy útil el accesorio de reflectancia difusa para caracterizar las muestras y estudiar los picos para seguir obteniendo información sobre el comportamiento de los silanos. [14]

2. Otra futura línea de trabajo podría ser seguir profundizando en el estudio de muestras de tamaño nanométrico. En la actualidad las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en los campos de biomedicina, óptica y electrónica. La *Iniciativa Nacional de Nanotecnología* del gobierno de los Estados Unidos ha destinado cantidades enormes de financiamiento exclusivamente para la investigación de las nanopartículas. [15]



## 9.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] <http://www.ucm.es/info/Astrof/users/jaz/Trabajos/Ugarte/2.htm> (5-12-2011)
- [2] Raúl Gómez y Rogelio Murillo. Espectrometría infrarroja 1-2.
- [3] [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_infrarroja](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja) (5-12-2012)
- [4] Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh. *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*. Síntesis (2005).
- [5] Alejo Aguirre, Adrian L.. Bonivardi, Sebastián E. Collins Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) UNL-CONICET, *Espectroscopia infrarroja de excitación modulada para el estudio de la adsorción de hidrógeno sobre óxido de galio*. (Güemes 3450, 3000, Santa Fe, Argentina) 1-3.
- [6] Mauricio A Acunaa y Glen E Murphya. *Uso de espectroscopia infrarroja y análisis multivariado para predecir la densidad de la madera de pino oregón* *Use of near infrared spectroscopy and multivariate analysis to predict wood density*. (Oregon State University, Forest Engineering Department, Corvallis, Oregon, USA) 1-2.
- [7] <http://confiabilidad.net/articulos/de-pesca-con-ftir/> (12-02-2012).
- [8] Rubén Pantaleón López. Nanocomposites de sílice y polimetilmetacrilato. Caracterización por espectrometría infrarroja por transformada de Fourier. (Madrid, 2009). 7
- [9] Santiago Macho Aparicio. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. (Tarragona, 2002). 1-2
- [10] <http://www.washingtonmills.com/productos/carburo-de-boro-b4c/?lang=es> (12-01-2012).
- [11] <http://www.washingtonmills.com/productos/carburo-de-silicio/?lang=es> (12-01-2012).
- [12] <http://www.veoverde.com/2010/01/propiedades-del-corcho-quercus-suber/> (12-01-2012).



[13] Abenojar J.; del Real J. C.; Martinez M. A.; de Santayana M.C., Effect of Silane Treatment on SiC Particles Used as Reinforcement in Epoxy Resins, Journal of Adhesion, 85 (2009) 287-301

[14] <http://es.wikipedia.org/wiki/Silano> (31-01-2012)

[15] <http://www.understandingnano.com/nanoparticles.html> (3-02-2012)



## 10.- BIBLIOGRAFÍA

- Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martinez. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Springer (Barcelona, 2001)
- R. Chang, *Basic principles of Spectroscopy*, Mc-Graw-Hill, New York (1971).
- B. Schrader, *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press (1990).
- B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons (2004).
- D.A. Skoog, D.M. West. *Análisis instrumental*. Interamericana (México D.F. 1984).
- *Espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas*. Dr. Carlos Antonio Rius Alonso Depto. de química orgánica Facultad de química Unam septiembre 2007
- *The Selector Diffuse Reflectance Accessory User Manual* proporcionado por la casa Bruker.
- *Manual de uso Optic User Software* proporcionado por la casa Bruker.
- Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh. *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*. Síntesis (2005).



## 11.- ANEXOS

### 11.1.- Manual de uso rápido del accesorio de reflectancia difusa.

#### Obtención de un espectro

- 1) Instalar manualmente el accesorio de reflectancia difusa en el espectrómetro de infrarrojos.



**Figura 79:** Espectrómetro de infrarrojos con accesorio de reflectancia difusa.

- 2) Encender el ordenador.

-User: FTIR

-Password: FTIR

- 3) Iniciar programa Optics User Software.



**Figura 80:** Acceso directo al programa Optics User Software.

-User: ADMINISTRATOR

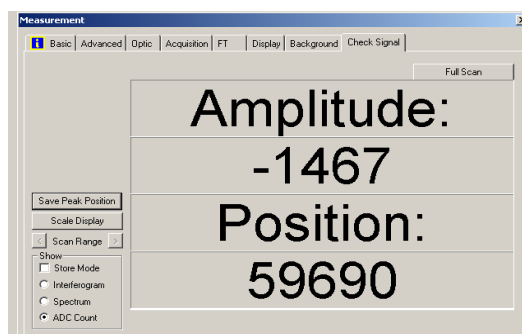


26 de abril de 2012

-Password: OPUS


- 4) Comprobar la correcta calibración del accesorio de reflectancia difusa (DRIFT).

En la pestaña *Check Signal*, se pulsa *ADC Count* y debe asegurarse que la intensidad del rayo recibido sea en torno al 5% de 17000. Esto se comprueba observando que la amplitud de onda sea mayor que 1400. Si no es así, se tendrá que consultar el manual para realizar el calibrado del accesorio de reflectancia difusa.



**Figura 81:** Señal de incidencia sobre la muestra.

- 5) Ajustar opciones de guardado.

Para abrir el cuadro de diálogo para iniciar los análisis de muestras (*Measurement dialog box*) hacer click en *Measure menu* o en el icono . En la pestaña *Advanced* puede seleccionarse dónde guardar los espectros y salvar los parámetros de los ensayos para poder recuperarlos más adelante.



26 de abril de 2012

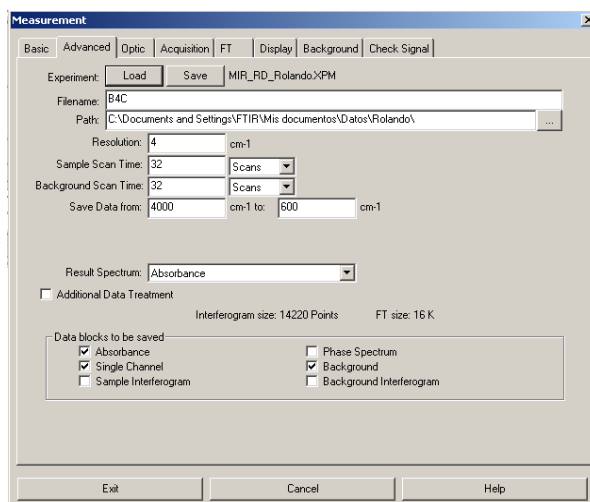


Figura 82: Pestaña Advanced.

En la pestaña *Basic* se puede poner nombre a la muestra.

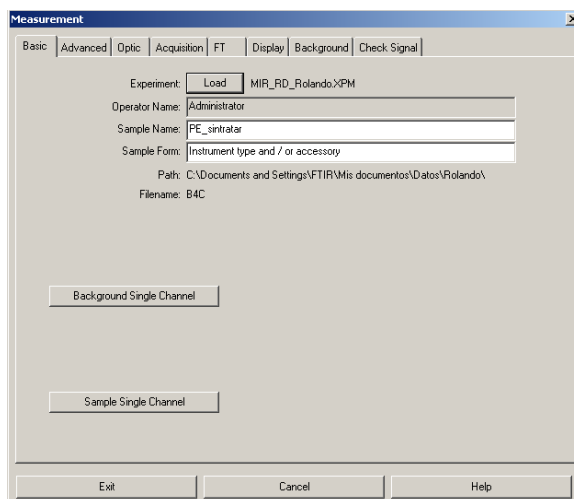
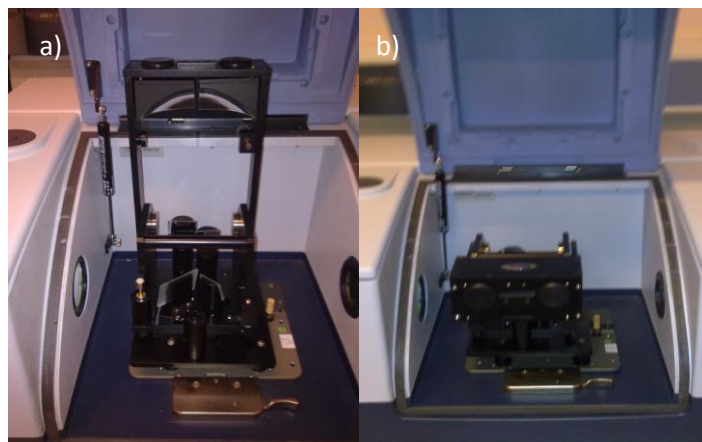


Figura 83: Pestaña Basic.

## 6) Medición del espectro de fondo.

Se pone en el portamuestras KBr en polvo y se aplasta el polvo con vidrio hasta que quede liso y en la cantidad necesaria para cubrir el hueco del portamuestras. Se coloca el accesorio de reflectancia difusa en posición abierta y se pone el portamuestras con cuidado de no derramar el polvo. Se vuelve a poner el accesorio de reflectancia difusa en su posición de trabajo, es decir, cerrada.



**Figura 84:** Accesorio de reflectancia difusa: a) Posición abierta. b) Posición cerrada.



**Figura 85:** Portamuestras.

En la pestaña *Basic* se selecciona *Background Simple Chanel*. Una barra de estado indica el progreso de la muestra. El espectro de fondo queda guardado para los próximos ensayos que se desee realizar.


#### 7) Medición de muestras.


Se prepara la muestra que se desea caracterizar siguiendo el mismo método que con el KBr en el apartado anterior. Una vez situada en el espectrómetro, en la pestaña *Basic* pulsar *Sample Single Channel*. Una vez finalizado el análisis se muestra el espectro obtenido.

#### 8) Modificar espectros.



26 de abril de 2012

Una vez se ha obtenido un espectro debemos realizar modificaciones para poder apreciar mejor los picos. Primero se va a suavizar las líneas para eliminar el ruido, para ello se selecciona el icono *Smooth* () y se elige el espectro que se quiere modificar. El resultado será un suavizado del gráfico.

Una vez realizado el suavizado, se hace una *Baseline Correction*. Pulsar el icono () y seleccionar el espectro a modificar. Se puede seleccionar dos tipos de baseline: Scattering Correction y Rubber Band Method. Una vez finalizado ya puede empezar a identificarse los picos.

9) Guardar espectros.

Para guardar el espectro que se ha obtenido pulsar:

*Archivo > Guardar como*

Y se da la opción de guardarlo en formato Opus, Tabla de datos,...